

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

HYDRODYNAMIQUE ET PROCÉDÉ DE FORMATION
D'HYDRATES DE CO₂

SIMON ARCHAMBAULT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

NOVEMBRE 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

HYDRODYNAMIQUE ET PROCÉDÉ DE FORMATION D'HYDRATES DE CO₂

présenté par : ARCHAMBAULT Simon

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise Ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PATIENCE Gregory S, Ph.D., président

M. FRADETTE Louis, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LEGROS Robert, Ph.D., membre

DÉDICACE

À Marilyne, ma femme qui m'a supporté pendant toute la réalisation de mon projet.

Mes parents, Daniel et Linda, qui m'ont permis d'atteindre mes objectifs au plan académique.

Mon fils Jacob Archambault, qui me fait apprécier la vie tous les jours.

REMERCIEMENTS

Je veux remercier M. Louis Fradette pour son aide, son support, sa disponibilité et surtout sa patience en tant que directeur de recherche.

Je désire remercier Sélim Douïeb, étudiant au doctorat à l'URPEI, et M. Benjamin Boissière, stagiaire pour l'URPEI, pour m'avoir épaulé durant l'accomplissement du projet.

Je tiens aussi à remercier grandement, pour leur collaboration tout au long de la session, les techniciens du laboratoire soient M. Jean Huard, M. Robert Delisle, M. Gino Robin et Mme. Martine Lamarche.

J'adresse également mes remerciements à Mélina Hamdine pour son aide et sa disponibilité au laboratoire de rhéologie.

Finalement, je désirerais dire merci à toutes les personnes du groupe de recherche de l'URPEI, en particulier Yoann Guntzburger et André Fontaine, qui m'ont grandement aidé à passer au travers de ses travaux et à établir une ambiance agréable dans le bureau.

RÉSUMÉ

La capture du dioxyde de carbone (CO_2) par l'entremise d'hydrate de gaz est une technologie envisageable pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre à l'atmosphère. Les hydrates de CO_2 se forment à des conditions de faible température et sous forte pression. Des recherches expérimentales ont été menées sur l'influence de l'hydrodynamique sur deux différents stades de formation des hydrates, soit le temps d'induction et la phase de croissance des hydrates. Une première vague d'expérimentation a été effectuée sur un rhéomètre, et la deuxième vague sur une cuve agitée de plus grand volume. Les objectifs de la démarche expérimentale sont de caractériser l'effet de l'hydrodynamique sur le temps d'induction et d'en optimiser les paramètres, et aussi de déterminer l'effet de l'hydrodynamique sur le taux de formation des hydrates. Ce dernier objectif est analysé seulement pour la cuve agitée. La caractérisation de l'hydrodynamique sur le rhéomètre se fait par l'entremise du taux de cisaillement. Il a été possible de constater, avec une solution concentrée à 3% mol en THF, que le temps d'induction est minimisé à plus fort cisaillement. L'analyse de variance confirme que ces résultats sont significatifs. Le même constat est observé avec une solution concentrée à 1% mol en THF, mais l'analyse statistique n'est pas significative. Au cours de ces derniers essais le taux de cisaillement demeure constant pour toute la durée de l'expérimentation. Par ailleurs, la variation du cisaillement en cours d'expérimentation est l'effet hydrodynamique le plus marqué sur le temps d'induction. Le fait d'imposer un fort taux de cisaillement (900s^{-1}) dès le commencement de l'essai pour un certain temps, et ensuite de changer abruptement vers un plus faible taux de cisaillement (100s^{-1}) tend à favoriser la cinétique de formation des hydrates. Une diminution du temps d'induction est observée lorsque le taux de 900s^{-1} est appliqué pour une période de 10 min et plus. La diminution du temps d'induction moyen observé est de 89% comparativement au plus grand temps d'induction moyen obtenu pour un fort cisaillement d'une durée de 1 min. Les particules d'hydrate sont formées soit pendant le fort cisaillement ou lors d'un changement du taux de cisaillement. Ce phénomène démontre une diminution de la variabilité des temps d'induction du procédé de formation des hydrates. L'aspect de l'hydrodynamique sur la cuve agitée est biaisé par des fuites de gaz dû à sa mauvaise étanchéité. Une analyse a malgré tout été effectuée pour en dégager les tendances principales. La conclusion est identique pour les deux objectifs à caractériser, c'est-à-dire que les résultats ne démontrent aucune différence

significative. Nulle tendance n'est ressortie de l'analyse des effets de l'hydrodynamique sur la formation des hydrates sur la cuve agitée.

ABSTRACT

Gas hydrate technology could be utilized to capture and separate greenhouse gases that are harmful for environment from flue gases. Thermodynamically, CO₂ hydrate forms at moderate temperature and high pressure. This research investigated the hydrodynamic impact on the induction time and growth steps of crystallization. Experiments were performed on two different scale vessels. The first one is the rheometer, with a smaller volume, and a large agitated vessel. In both of these equipments the hydrodynamic effects on induction time were investigated. Otherwise, the impact of hydrodynamic on the formation rate was only analyzed on the agitated vessel. The controlled hydrodynamics parameter in the rheometer is the shear rate, and for the stirred-vessel it is the rotational velocity. First experiments were executed at multiple shear rates, which remained constant during the experiment. The results obtained with the solution concentrated at 3% mol in THF, revealed that the induction time trend to be minimized with greater shear rate. Analysis of variance confirms that the result shows significant differences, and that the trend is significant. The same tendency is brought out from the results that come from the 1% mol solution in THF, but further analysis didn't evoke a significant difference between the results. The second set of experiments was run with a shear rate variation during the experiment. Hydrodynamic effects on the induction time are noticed for the experiment where high shear rate (900s^{-1}) is used from the start for a definite period, and abruptly changes to a slower shear rate (100s^{-1}). The effect on the induction time is observed for the imposition of high shear rate in a period ranging between 10 min and 30 min. Moreover, there is an average -89% reduction on the mean induction time for this range, compared to the longest mean induction time documented for a high shear rate time of 1 min. Process variability is also optimized with the use of the high shear rate phenomenon with a substantial decrease for the standard error. Gas leaks from the stirred-vessel distorted the results attended to measure the effect of hydrodynamics on both objectives, induction time and formation rate, respectively. An analysis on the two objectives was made to bring out any possible trend from the scale-up. Conclusions from both objectives are alike; no trend emerged from the results.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES TABLEAUX – ARTICLE	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	5
1.1 Structure des hydrates	5
1.1.1 sI hydrate	5
1.1.2 sII hydrate.....	6
1.1.3 sH hydrate	6
1.2 Formation des hydrates de CO ₂	8
1.2.1 Conditions d'équilibre (Pression-Température) pour les hydrates	9
1.2.2 Effet de l'ajout d'un additif en solution	11
1.2.2.1 Promoteurs thermodynamique	12
1.2.3 Phase de nucléation	15
1.2.3.1 Étude rhéologique de la nucléation	19
1.2.3.2 Effet de l'hydrodynamique.....	19

1.2.4	Phase de croissance	22
1.2.4.1	Effet de l'hydrodynamique.....	25
1.2.5	Effet mémoire.....	26
1.3	Objectifs de la recherche	27
1.3.1	Objectif principal.....	27
1.3.2	Objectifs spécifiques	27
CHAPITRE 2	MÉTHODOLOGIE ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUX.....	28
2.1	Méthodes expérimentales	28
2.1.1	Rhéomètre- Effet de l'hydrodynamique.....	28
2.1.2	Cuve agitée –effet de l'hydrodynamique	32
2.2	Plans expérimentaux	35
2.3	Analyse statistique.....	38
CHAPITRE 3	TITRE DE L'ARTICLE: CO ₂ CLATHRATE HYDRATE FORMATION PROCESS: EFFECT OF SHEAR RATE ON THE INDUCTION TIME.....	40
3.1	Abstract	41
3.2	Introduction	41
3.3	Experimental section	44
3.3.1	Materials.....	44
3.3.2	Apparatus and procedure.....	44
3.4	Results and Discussion.....	47
3.5	Hydrate formation from constant shear rate.....	48
3.5.1	Mixed solution Milli-Q water + 0.01 mol of THF	48
3.5.2	Mixed solution Milli-Q water + 0.03 mol of THF	50
3.6	Shear rate variation during hydrate formation process - Strong shear to weaker shear.....	54
3.7	Conclusion.....	57

CHAPITRE 4	RÉSULTATS CONNEXES ET DISCUSSIONS GÉNÉRALES	61
4.1.1	Effet de la température et de la pression sur le temps d'induction	61
4.1.2	Effet du taux de cisaillement sur le temps d'induction	68
4.1.2.1	Concentration en additif de 1% molaire.....	68
4.1.2.2	Concentration en additif de 3% molaire.....	70
4.1.3	Effet de la concentration en additif sur le temps d'induction	74
4.2	Cuve agitée	76
4.2.1	Effet de la vitesse d'agitation sur le temps d'induction	76
4.2.2	Effet de la vitesse de rotation sur la consommation en CO ₂ lors de la phase de croissance	78
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS		82
BIBLIOGRAPHIE		84
ANNEXE A - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....		89
ANNEXE B - CALCUL TAUX DE FORMATION DU CO ₂		102
ANNEXE C - MONTAGES EXPÉRIMENTAUX		105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 – Temps de nucléation pour les hydrates de méthane selon la source d’eau utilisée [72]	26
Tableau 2.1 - Valeurs des modalités du plan d'expérience	36
Tableau 2.2 – Plan expérimentale pour la variation du taux de cisaillement de 900s^{-1} à 100s^{-1}	37
Tableau 2.3 – Modalités du plan d’expérience dans la cuve agitée avec comme nouveau facteur l’ajout de glace et l’effet mémoire	37
Tableau 2.4 – Plan expérimental pour l’ajout de glace et l’effet mémoire	38
Tableau 2.5 – Plan expérimental pour les différentes vitesses de rotation	38
Tableau 4.1 - Temps moyens d’induction pour les expériences portant sur l’effet de la pression et de la température	63
Tableau 4.2 – Analyse de variance des facteurs de pression et de température.....	65
Tableau 4.3 – Test de comparaison des modalités pour le facteur de température (Tukey HSD)	66
Tableau 4.4 – Test de comparaison des modalités pour le facteur de pression (Tukey HSD).....	66
Tableau 4.5 – Temps d’induction moyen pour différents taux de cisaillement (1% mol THF)	69
Tableau 4.6 - Analyse de variance du facteur taux de cisaillement à 1% mol en THF.....	69
Tableau 4.7 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de taux de cisaillement (Tukey HSD).....	70
Tableau 4.8 – Temps d’induction moyen pour différents taux de cisaillement (3% mol THF)	71
Tableau 4.9 - Analyse de variance du facteur taux de cisaillement pour une solution composée de 3% molaire en additif	73
Tableau 4.10 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de taux de cisaillement (Tukey HSD).....	73
Tableau 4.11 - Désirabilité pour l’optimisation du temps d’induction (minimiser) vs taux de cisaillement (concentration de la solution : 3% mol).....	74

Tableau 4.12 – Temps moyens d’induction pour une température de 1°C et un taux de cisaillement de 100 s ⁻¹ pour différentes concentration en additif.....	74
Tableau 4.13 – Désirabilité pour l’optimisation du temps d’induction (minimiser) vs le facteur de concentration en additif.....	75
Tableau 4.14 - Analyse de variance le facteur de concentration en additif	76
Tableau 4.15 – Résultats des temps d’induction moyens et de leurs écart-types, en fonction des différentes vitesses d’agitation	77
Tableau 4.16 - Analyse de variance du facteur vitesse de rotation sur les temps d’induction.....	78
Tableau 4.17 - Résultats des taux de formation moyens et de leurs écart-types, en fonction des différentes vitesses d’agitation	80
Tableau 4.18 - Analyse de variance du facteur vitesse de rotation sur le taux de formation des hydrates de CO ₂	81

LISTE DES TABLEAUX – ARTICLE

Table 3.1– Experimental shear rate condition with measured induction time for CO ₂ /1% mol THF/Water	49
Table 3.2 – ANOVA test on shear rate effect on the induction time for a 1% THF concentrated solution.....	50
Table 3.3 – P-values from Tukey HSD multiple comparison method for a 1% THF concentrated solution.....	50
Table 3.4 - Experimental shear rate condition with measured induction time for CO ₂ /3% mol THF/Water	52
Table 3.5 - ANOVA test on shear rate effect on the induction time for a 3% THF concentrated solution.....	53
Table 3.6 - P-values from Tukey HSD multiple comparison method for a 3% THF concentrated solution.....	53
Table 3.7 - Experimental high shear rate duration with measured induction time for CO ₂ /1% mol THF/Water	55

Table 3.8 - ANOVA test on strong shear rate period impact on the induction time	56
---	----

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1- Diagrammes de Schlegel pour les différentes structure a) structure $5^{12}6^2$, b) structure $5^{12}6^4$, c) structure $4^35^66^3$ et d) structure $5^{12}6^8$ [7]	7
Figure 1.2- a) Structure cristallines des trois types d'hydrate, b) Propriétés physiques des trois structures cristalline [25]	8
Figure 1.3 – Diagramme de phase pour les hydrates de CO_2 [33]	10
Figure 1.4 – Conditions à l'équilibre de la formation d'hydrate pour un mélange de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ [31]	10
Figure 1.5 – Solubilité du CO_2 dans l'eau aux interfaces gaz-liquide et hydrate-liquide à 35 bars [37]	11
Figure 1.6 – Courbes d'équilibre pour la formation d'hydrate en présence de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF-Eau}$ à 1 et 3 % mol de THF [42]	12
Figure 1.7 – Enthalpie de dissociation des hydrates de $\text{CO}_2\text{-eau}$ et $\text{CO}_2\text{-THF-Eau}$ pour différente concentration de THF. L'enthalpie de dissociation est calculé de l'équation de Clausius – Clapeyron [38].....	13
Figure 1.8 – Courbes sur la composition du gaz capté en présence de THF et sans le THF [43]..	14
Figure 1.9 – Taux de consommation du CO_2 pour différente concentration en additif (THF) [45]	14
Figure 1.10- Étapes typiques du procédé de formation d'hydrates de CO_2 [33]	15
Figure 1.11 – Structures pentagonales et hexagonales avec les liens hydrogène (eau sous-refroidie) [7]	16
Figure 1.12 – a) Formation de cristaux et b) des hydrates en fonction de l'état sous-refroidie et de l'état de sursaturation (ligne AB : équilibre et ligne CD : limite de sursaturation) [50].....	16
Figure 1.13 – Énergie libre de Gibbs pour les effets de surface et de volume par rapport au rayon des nucléi [7]	18
Figure 1.14 – Augmentation de la viscosité et diminution de la pression représentant le temps de nucléation [59].....	19

Figure 1.15 – Effet de l’agitation sur l’absorption du méthane en solution.....	20
Figure 1.16 – Effet de la vitesse d’agitation sur le nombre de particules pendant la cristallisation d’hydrate de méthane (30 bars et 1°C) [60]	21
Figure 1.17 – Effet du taux de cisaillement sur le taux de nucléation avec agitation [64]	21
Figure 1.18 – Différentes étapes lors de la formation des hydrates en fonction de la consommation des moles de gaz [7]	22
Figure 1.19 – Concept de transfert de matière entre la phase aqueuse et le crystal (hydrate) [7]..	23
Figure 1.20 – Étapes pour la croissance de hydrates [7]	24
Figure 2.1 – Rhéomètre avec cellule sous-pression d’Anton-Paar Canada Canada, modèle MCR 501	30
Figure 2.2 – Observation d’hydrates de CO ₂ suite à une expérience en juillet 2011	32
Figure 2.3 – Cuve agitée avec capacité de 38 L (Autoclave Engineers Inc.).....	35
Figure 2.4 - Plan expérimental à 3 facteurs et 3 modalités	36
Figure 3.1– Gas hydrate typical formation steps.....	43
Figure 3.2– Apparatus (MCR 501 Rheometer from Anton Parr Canada)	45
Figure 3.3– Cone and plate Couette geometry dimensions.....	45
Figure 3.4 - Time to reach 90% of CO ₂ saturation in function of the solution depth	46
Figure 3.5 – Typical hydrate formation curves; Temperature and viscosity increase with constant pressure. Shear rate varied from 900s ⁻¹ (0 to 1200 sec) to 100s ⁻¹ (1200 to the end).....	48
Figure 3.6 – Average induction time with standard error vs. different shear rate application.....	53
Figure 3.7 – Effect of high shear rate period on induction time	56
Figure 4.1-Graphique typique du suivi de la viscosité et de la température pour l’obtention du temps d’induction (cond. exp. : P: 20 bars, T: 4°C et γ : 100s ⁻¹).....	62
Figure 4.2 - Temps d’induction moyens pour une pression de 20 bars et un taux de cisaillement de 100s ⁻¹ , en fonction de la température de la solution.....	64

Figure 4.3 - Profil de désirabilité pour les facteurs de pression et de température (minimisation du temps d'induction).....	67
Figure 4.4 - Temps d'induction moyens avec l'écart-type de chacun des essais pour différents taux de cisaillement (1% mol THF)	68
Figure 4.5 - Temps d'induction moyens avec l'écart-type de chacun des essais pour différents taux de cisaillement (3% mol THF)	72
Figure 4.6 – Temps d'induction moyens et écart-types pour chacune de vitesses d'agitation expérimentées.....	77

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

<u>Symbole</u>	<u>Description</u>
a	Surface d'échange aire/volume
ACS	American Chemical Society
ANOVA	Analyse de variance
A_p	Surface d'échange d'une particule
C_3H_6	Cyclopropane
CH_4	Méthane
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de carbone
DC	Courant discontinu
e.g.	exempli gratia (par exemple)
EIA	Energy Information Administration
f	Fugacité de la phase aqueuse
f_{eq}	Fugacité à l'équilibre dans la phase aqueuse
GFC	Gas Flow Controller
G_{sys}	Énergie libre de Gibbs du système
H_2	Hydrogène

H-L _w	Hydrate-Eau Liquide
HSD	Honest Significant Difference
i-C ₄ H ₈	Isobutane
k	Coefficient de transfert de masse
K [*]	Constante cinétique
k _L	Coefficient de transfert de masse à l'interface gaz-liquide
L _w -V	Équilibre liquide- vapeur
n	Nombre de moles de gaz totales consommées
N ₂	Azote
N _{Re}	Nombre de Reynolds
P	Pression
r _c	Rayon critique de cristaux
RPM	Rotation Per Minute
sH	Structure cristalline hexagonale
sI	Structure cristalline cubique I
sII	Structure cristalline cubique II

T	Température
TBAB	Tetra-n-butyl ammonium bromide
THF	Tétrahydrofurane
$t_{ind.}$	Temps d'induction
$t_{nucl.}$	Temps de nucléation
v_{θ}	Vitesse angulaire
x_{bulk}	Fraction molaire de gaz dans la phase aqueuse
x_{int}	Fraction molaire de gaz à l'interface gaz-liquide

SYMBOLES GRECS

<u>Symbole</u>	<u>Description</u>
τ	Contrainte de cisaillement
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
μ, η	Viscosité
ρ	Densité

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A

Figure A. 1 – Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs le taux de cisaillement pour une concentration de 1% mol en THF	91
Figure A. 2 – Résultats des temps d'induction à 1% et 3% molaire en THF pour différentes conditions expérimentales (rhéomètre)	92
Figure A. 3 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la vitesse de cisaillement (3% molaire THF).....	93
Figure A. 4 - Effet de la concentration en THF sur le temps d'induction, pour un taux de cisaillement constant de 100s^{-1} , 1°C et 20 bars.....	94
Figure A. 5 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la concentration en additif en solution.....	95
Figure A. 6 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la variation du taux de cisaillement (900s^{-1} vers 100s^{-1}).....	97
Figure A. 7 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la vitesse de rotation dans la cuve agitée	99
Figure A. 8 - Profil de désirabilité sur le taux de formation vs la vitesse de rotation dans la cuve agitée	101
Tableau A. 1 - Effet de la température et de la pression sur le temps d'induction	90
Tableau A. 2 – Résultats expérimentaux pour une solution de 1% molaire dans le rhéomètre	90
Tableau A. 3- Résultats expérimentaux pour une solution de 3% molaire dans le rhéomètre.....	91
Tableau A. 4 - Résultats des temps de nucléation pour différentes concentrations à taux de cisaillement constant	93
Tableau A. 5 - Test de comparaison des modalités pour le facteur concentration en additif à 2 modalités (Tukey HSD)	94

Tableau A. 6 - Analyse de variance du facteur taux de cisaillement variable (fort tax de cisaillement vers faible taux de cisaillement)	96
Tableau A. 7 - Test de comparaison des modalités pour le facteur variation du taux de cisaillement (Tukey HSD).....	96
Tableau A. 8 – Résultats sur l’effet de la vitesse d’agitation sur la cinétique de formation des hydrates (cuve agitée).....	97
Tableau A. 9 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de vitesse de rotation sur la cuve agitée (Tukey HSD).....	98
Tableau A. 10 – Taux de formation des hydrates de CO ₂ par rapport aux différentes vitesses de rotation	100
Tableau A. 11 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de vitesse de rotation sur le taux de formation (Tukey HSD).....	100

ANNEXE B

Figure B. 1 – Graphique de facteur de compressibilité en fonction de la pression réduite (P_r) et de la température réduite (T_r) [74]	103
--	-----

ANNEXE C

Figure C. 1 – Montage expérimental de la cuve agitée	106
Figure C. 2 – Dimensions de la cellule et de la géométrie du rhéomètre.....	107

INTRODUCTION

Les gaz à effet de serre sont les principaux facteurs du réchauffement global et par conséquent des changements climatiques dans le monde. Parmi les différents gaz à effet de serre, le plus émis en résultat des différentes activités industrielles est le dioxyde de carbone (CO_2), provenant principalement de la combustion de matières fossiles [1]. Les émissions mondiales en CO_2 sont tout près de 30 Gt par an selon l'U.S. Energy Information Administration (EIA), nonobstant d'une diminution des émissions remarquables dans les années passées. Ces grandes quantités de CO_2 ne peuvent être totalement séquestrées par les milieux naturels tels les forêts, les grands cours d'eau et les sols. Pour respecter les règles de plus en plus sévères des gouvernements sur l'émission des gaz à effet de serre, il faut utiliser des techniques pour séparer le CO_2 des gaz de combustion. Le besoin de capture et de stockage du CO_2 a été souligné, et il a été question de déployer ces technologies pour être en mesure de contribuer à la réduction de ces gaz à effet de serre[2]. Des procédés de captage de CO_2 comme l'absorption aux amines, les membranes, le processus d'oxy-combustion, etc. sont utilisés par les industries, et doivent être continuellement améliorés pour assurer une optimisation du rendement énergétique [3].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour réduire les émissions à l'atmosphère. Les recherches se sont orientées vers trois méthodes en particulier [4-6]: les méthodes dites de postcombustion, les méthodes en précombustion et l'oxycombustion. Les techniques discutées porteront sur des méthodes de capture du CO_2 , tandis que les méthodes de séquestration ne seront pas abordées.

Postcombustion

La capture en postcombustion est utilisée dans la plupart des procédés conventionnels et est la plus ancienne. Le CO_2 est capté de l'effluent gazeux qui est envoyé vers une colonne de séparation, où un absorbant (ex. : monoéthanolamine). Comme le solvant a de grandes affinités avec les molécules de CO_2 , il les capte tandis que la majorité des autres gaz de l'effluent sortent de la colonne et sont traités par d'autres unités. Une grande partie du CO_2 est capté dans l'absorbant. Le solvant contenant le CO_2 est par la suite dirigé vers un régénérateur pour séparer le solvant du CO_2 . L'efficacité de ce type de technologie repose entièrement sur la capacité d'absorption, l'affinité du solvant avec le CO_2 ainsi que sur la possibilité de régénérer à plusieurs reprises le solvant. Plusieurs types de solvants sont testés pour trouver le solvant le plus rentable

pour ce type de procédé. Par conséquent, cette technologie est désavantagée par les faibles pressions et les hautes températures des effluents gazeux. Malgré tout, la capture du CO_2 par postcombustion est le plus utilisé puisqu'il a l'avantage de s'intégrer aux unités déjà existantes.

Précombustion

En captage précombustion, l'objectif est de séparer le gaz nuisible avant la combustion. Ainsi, une technique de précombustion est le reformage à la vapeur. Il est possible de faire réagir le combustible avec de l'oxygène pur ou de l'air pour ensuite le convertir en gaz de synthèse (monoxyde de carbone (CO) et hydrogène (H_2)) par gazéification du combustible. Le CO présent dans le mélange gazeux, réagit avec la vapeur d'eau pour former des molécules de CO_2 . Le CO_2 est ensuite séparé de l' H_2 dans un procédé de séparation adéquat afin d'être utilisé comme combustible pour la production d'énergie, sans émission de gaz à effet de serre. Par ailleurs, la pression et la concentration (15-60%) en CO_2 sera plus grande que dans le procédé en postcombustion, étant donné qu'il n'est pas dilué dans un effluent gazeux composé de plusieurs constituants. Cette forte pression partielle en CO_2 réduit ainsi les coûts liés à la compression des gaz, et nécessite des équipements moins volumineux. L'utilisation d'un solvant physique pour capter le CO_2 qui purifie ensuite le courant d'hydrogène est la méthode la plus prometteuse. En effet, la capacité d'absorption du CO_2 dans les solvants physiques est proportionnelle à la pression partielle du CO_2 .

Oxycombustion

Une alternative aux procédés de capture du CO_2 consiste à modifier le procédé de combustion pour ensuite obtenir un effluent gazeux à haute concentration de CO_2 . La combustion se fait avec de l'oxygène pur (>95 mol% O_2) avec l'ajout d'un reflux de l'effluent gazeux pour maintenir des conditions similaires à une combustion d'air. Le reflux de l'effluent est employé puisque les matériaux utilisés dans les procédés de combustion actuelle n'ont pas une résistance thermique assez élevée pour affronter les températures induites par la combustion d'oxygène pur. La conception d'une nouvelle unité à base de matériaux à résistance thermique élevée remplacerait l'ancien réacteur pour l'utilisation d'oxygène pur comme combustible résultant à des coûts très élevés. De plus, les appareils cryogéniques permettant d'obtenir l'oxygène pur sont très onéreux.

Les différentes techniques de capture du CO_2 , comme par exemple les amines utilisées agent absorbant, ont alors atteint la maturité pour être utilisées en production. Le présent travail de

recherche traite d'une technique de capture du CO_2 dans une structure cristalline solide ayant une grande ressemblance physique avec la glace : les hydrates. Cette dernière technologie fait partie des scénarios dans la prospective de trouver de nouvelles méthodes pour la capture du CO_2 [6].

Les hydrates de gaz sont connus depuis la découverte, par Sir Humphrey Davy en 1810, des hydrates à bases de chlore. La composition des hydrates a plus tard été établie par Faraday. Les hydrates de gaz nommé 'clathrate hydrate', qui vient du mot latin 'clathratus', signifiant emprisonner ou encore enfermer. Ce nom sert aussi à les différencier des hydrates stœchiométriques que l'on retrouve dans le milieu de la chimie inorganique, tel que dans le domaine pharmaceutique [7]. Afin de faciliter la lecture du mémoire, les termes hydrates et hydrates de gaz seront utilisés indifféremment. Les hydrates des gaz ont été reconnus comme étant le problème d'obturation des conduites de gaz naturel, et non par la formation de glace dans les conduites [15]. Avec cette découverte en 1934, les recherches sur les hydrates de gaz naturels ont débutées avec Hammerschmidt. Les hydrates de gaz sont des composés solides cristallins non-stœchiométrique, qui sont caractérisés par différentes structures cristallines qui dépendent du gaz séquestré [8]. En effet, une structure composée d'un réseau de liaisons hydrogène provenant des molécules d'eau forme des cages ou encore des cavités permettant le piégeage du gaz à intercepter. Plus de 100 différentes espèces de gaz peuvent être ainsi captées. Ces cavités s'agglomèrent entre elles, et c'est ainsi que la structure cristalline des hydrates est formée. Les gaz typiques formant les hydrates sont le méthane, l'éthane, le propane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène [9]. De plus, les hydrates de gaz sont thermodynamiquement stables à haute pression et basse température, tandis que leur stabilité dépend du type de gaz emprisonné dans leur charpente. En effet, la stabilité des hydrates dépend des propriétés physiques du gaz capté, tel la taille et la forme des molécules. La liaison entre le gaz capté et le réseau cristallin formée de molécules d'eau, régit par de faibles forces de Van Der Waal's, contribue aussi à la stabilité des hydrates [7, 10-13].

Cette opportunité technologique est très intéressante sur deux points primordiaux pour les industries, soit sur la nature de la matière première qui est de l'eau ainsi que son potentiel à s'adapter aux installations déjà en place. De plus, les hivers canadiens offrent des conditions propices et peu coûteuses pour obtenir les conditions d'opération requises pour la formation d'hydrates soit quelques degrés Celsius au dessus de zéro. De plus, l'utilisation d'hydrates dans une unité de séparation est très intéressante, car elles ont une grande capacité de stockage de gaz

d'environ 160 volumes de gaz pour 1 volume d'hydrate, en plus d'avoir une grande sélectivité [3, 14].

La sélectivité des hydrates provient du fait que les hydrates forment une structure spécifique selon le type de gaz à capter comme le montre la Figure 1.2. Ainsi, la stabilité cristalline des hydrates changent selon le type de gaz capté. De plus, chaque type d'hydrates de gaz s'ordonne à des conditions thermodynamiques (P-T) différentes, ce qui rend possible la capture d'un gaz spécifique en établissant les conditions favorables à leur formation respective. Par ailleurs, il faut prévoir des coûts élevés concernant la compression des gaz afin de maintenir une pression élevée dans le réacteur. Les percées récentes relatives à l'ajout d'additifs permettant de décaler les conditions thermodynamiques vers des pressions plus basses sont particulièrement prometteuses pour éliminer cette barrière.

Plusieurs autres points restent à améliorer et offrent des avenues de recherches intéressantes, comme par exemple la lenteur de la cinétique de formation des hydrates ainsi que le processus de nucléation qui demeure stochastique. Depuis les années 1970, différentes méthodes ont été utilisées pour optimiser le processus de formation des hydrates telles la formation d'hydrates avec agitation [15-20], la formation d'hydrates dans un lit fixe avec particules poreuses [21-23] et la formation d'hydrates avec pulvérisation de goutte d'eau directement dans la phase gazeuse [24]. Lors de ces différentes études, les effets sur la formation d'hydrates se concentrent sur des facteurs comme la pression, la température, de même que l'ajout d'un promoteur thermodynamique dans la solution aqueuse. D'autre part, plusieurs études sur la cristallisation (polymère, pharmaceutique, etc.) considèrent plutôt les effets de l'hydrodynamique sur le processus de cristallisation. La vitesse due à l'agitation a des effets considérables sur la nucléation et la croissance des cristaux. Puisque la formation d'hydrate est comparable à une cristallisation, il est possible que l'hydrodynamique soit un facteur critique sur l'optimisation de ce processus.

L'objectif principal de ce projet est de caractériser l'impact de l'hydrodynamique sur la formation des hydrates de CO₂.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Structure des hydrates

La structure d'un hydrate dépend du type de cage élémentaire contenant la molécule de gaz et de l'arrangement de ces cages en structure cristalline.

Trois types de structures cristallines peuvent être formés, soit une structure cubique I (sI), une structure cubique II (sII) ou une structure hexagonale H (sH). Ces trois différents arrangements cristallins se distinguent par leur nombre de molécule d'eau formant les cages élémentaire, leur taille, ainsi que le nombre de cavités hôte et le diamètre des cavités. [14]. Pour ces trois types de structures et si toutes les cavités contiennent une molécule de gaz, elles sont composées respectivement de 15% vol de gaz et de 85% vol d'eau [25]. Une nomenclature est utilisée pour identifier les différents types de cages élémentaires, ou communément nommées cavités, qui sont toutes de forme polyédrique : n^m , où m est le nombre de face dont le polyèdre est formé, et n est le nombre de côtés d'une des faces composant la cavité [7, 26]. Les structures de chacune des types de cages élémentaires sont présentées à la Figure 1.1. Les propriétés physiques et l'arrangement des cavités en structures cristallines sont présenté plus en détail à la Figure 1.2.

1.1.1 sI hydrate

Les hydrates de plus petits formats sont composés d'une structure cristalline cubique, et cette structure est composée de deux types de cavités, une cavité plus petite formée d'un polyèdre à 12 faces (dodécaèdre), notée 5^{12} , ainsi qu'une plus grande cavité composé d'un polyèdre à 14 faces. Les 14 faces de la plus grande cavité sont elles-mêmes décomposées en deux formes, soit 12 faces de forme pentagonale, et 2 faces de forme hexagonale. Cette cavité constituée de 14 faces est notée $5^{12}6^2$. Il est à noter que deux faces hexagonales sont nécessaires pour combler le vide qui a été formé lors du regroupement entre les faces pentagonales, car cela permet de stabiliser la structure [25]. Au niveau de la taille des cavités, la petite cavité a un rayon moyen de 3.95 Å alors que celui de la grande cavité est de 4.33 Å. L'assemblage final de la structure cristalline sI est constituée de 2 petites cavités et de 6 grandes cavités, pour un total de 46 molécules d'eau. Le nombre de molécule d'eau par cavité est déterminé selon le nombre de

molécule d'oxygène que l'on retrouve en périphérie des cavités [7, 27, 28]. Les hydrates ayant comme structure cristalline sI, sont généralement formés de CH_4 , CO_2 , H_2S et C_2H_6 . L'éthane remplit seulement les cavités les plus grandes des hydrates. La partie supérieure de la Figure 1.1 montre l'hydrate sI.

1.1.2 sII hydrate

La structure sII, a une structure cristalline cubique tout comme la structure sI. Elle est aussi composée de deux types de cavités, soit une plus petite à 12 faces (dodécaèdre) formée de pentagone comme pour la structure sI, notée 5^{12} . La plus grande cavité est un polyèdre à 16 faces, composée de 12 faces ayant chacune la forme d'un pentagone, ainsi que de 4 faces de forme hexagonale, notée $5^{12}6^4$. Le rayon moyen d'une petite cavité est de 3.91 Å et de 4.73 Å pour les cavités plus large. Cette structure est constituée de 16 petites cavités et 8 grandes cavités permettant la capture de 24 molécules de gaz au maximum. Un total de 136 molécules d'eau forme cette structure [26]. Les molécules de gaz typique formant ce type de structure sont le N_2 , C_3H_8 et l'isobutane ($\text{i-C}_4\text{H}_{10}$). La partie centrale de la Figure 1.1 montre la structure sII.

1.1.3 sH hydrate

La structure cristalline sH a une forme hexagonale et elle est faite de trois types de cavités. Elle est aussi composée de deux types de polyèdre à 12 faces, soit la plus petite cavité de forme pentagonale, notée 5^{12} , et d'une cavité de taille moyenne regroupant trois carrés, six pentagones et trois hexagones, notée $4^35^66^3$. La cavité ayant la plus grande taille, notée $5^{12}6^8$, est formée de 20 faces, dont 12 sont des pentagones alors que 8 sont des hexagones. Les rayons moyens de la petite, la moyenne et la grande cavité sont respectivement de 3.91 Å, 4.06 Å et 5.71 Å. Un hydrate ayant une structure sH est composé de trois petites cavités, deux cavités de taille moyenne et une cavité de grande taille, pour un total de 34 cages pouvant contenir une molécule de gaz différentes. Les hydrates de structure H sont donc de types binaires, car ils peuvent contenir deux types des gaz de taille différente. Les petites molécules de gaz qui occupent les 2 petites cavités peuvent être du xénon, du méthane, ou encore du sulfure d'hydrogène. Pour ce qui est des plus grosses molécules de gaz (rayon moy. > 4.73 Å) comme du 2-méthylbutane ou du cycloheptane [29] ou encore du polyvinylpyrrolidone [30], celles-ci

occuperont les plus grandes cavités afin de permettre la stabilisation de la charpente des liens hydrogène.

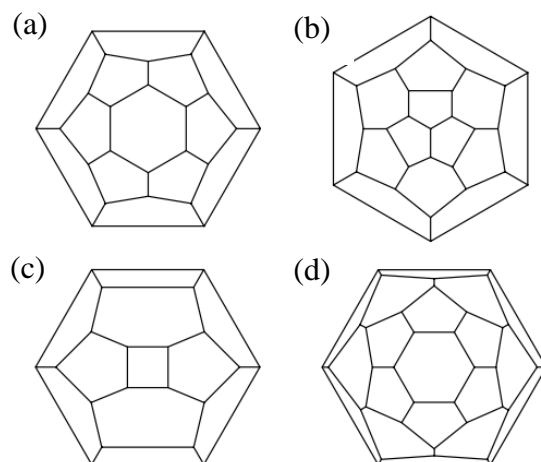


Figure 1.1- Diagrammes de Schlegel pour les différentes structure a) structure $5^{12}6^2$, b) structure $5^{12}6^4$, c) structure $4^35^66^3$ et d) structure $5^{12}6^8$ [7]

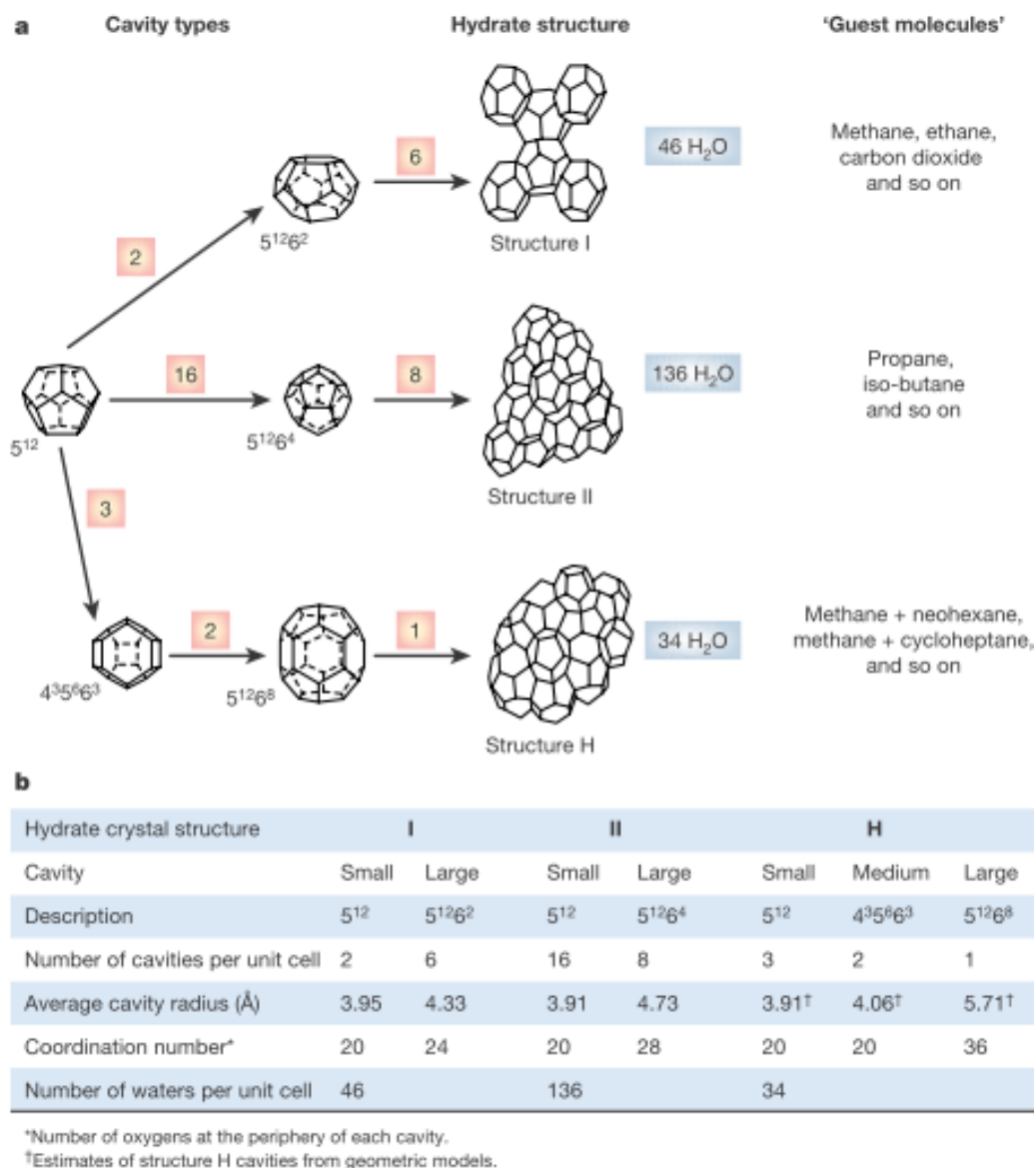


Figure 1.2- a) Structure cristallines des trois types d'hydrate, b) Propriétés physiques des trois structures cristalline [25]

1.2 Formation des hydrates de CO₂

La formation d'hydrates est un phénomène de changement de phase comme pour la cristallisation. Il est ainsi important de bien considérer les conditions thermodynamiques et les différentes phases lors de la formation de cette structure cristalline. Les conditions thermodynamiques et les différentes étapes lors de la formation des hydrates dépendent de plusieurs facteurs, tels que le type de molécules à capter, l'historique du milieu aqueux où elles

seront produites ou encore les différents types de promoteurs et additifs ajoutés. Ces différents aspects seront traités dans les sections ultérieures [25].

1.2.1 Conditions d'équilibre (Pression-Température) pour les hydrates

L'étape d'initiation de la formation des hydrates est due à l'abaissement de la température de l'eau qui permet le début de la formation des réseaux de liaisons hydrogène formant les cages élémentaire des hydrates.[7] La relation entre la température et la pression pour la formation des hydrates est souvent présentée dans un diagramme de phase dans un système hétérogène à l'équilibre. Ce type de diagramme indique les différentes phases à l'équilibre par rapport aux conditions de pression et de températures, et il montre les frontières de ces phases à l'équilibre comme il est possible de voir à la Figure 1.3. Les conditions qui favorisent la formation d'hydrate de gaz à pression constante, se retrouvent dans la partie gauche du diagramme de phase alors qu'à l'inverse la frontière qui se retrouve le plus à droite du diagramme représente la dissociation des hydrates. Cette dissociation engendre la libération du gaz capturé. Il est capital de former les hydrates de gaz à des conditions de basse température et de haute pression. En effet, il appert que la pression de formation à l'équilibre est dépendante de la température d'opération autant dans un mélange de CO_2 pure, tel que présenté à la Figure 1.3, que dans un mélange binaire de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ comme indiqué à la Figure 1.4. Les conditions thermodynamiques à l'équilibre recensées dans la littérature sont moins drastiques pour la formation d'hydrate de CO_2 que celles à base de CH_4 . Ainsi, pour une température de 274 K, les hydrates de CO_2 se forment à une pression de 14 bars, alors que ceux à base de CH_4 se forment à une pression de 28 bars [3]. Pour cette température donnée, les hydrates seront stables seulement au-dessus de cette pression, sinon leur structure se dissociera. Tel que mentionné précédemment, le type de molécule de gaz à emprisonner dans les cavités déterminera les conditions de formation des hydrates [30, 31].

Les expériences conduites avec un mélange de $\text{CO}_2\text{-N}_2$, pour différentes concentrations en CO_2 , ont démontré que la pression de formation des hydrates est fortement dépendante de la concentration initiale du CO_2 [31, 32]. La Figure 1.4 reflète une tendance d'une diminution de la pression d'équilibre en présence d'une plus grande concentration de CO_2 initialement.

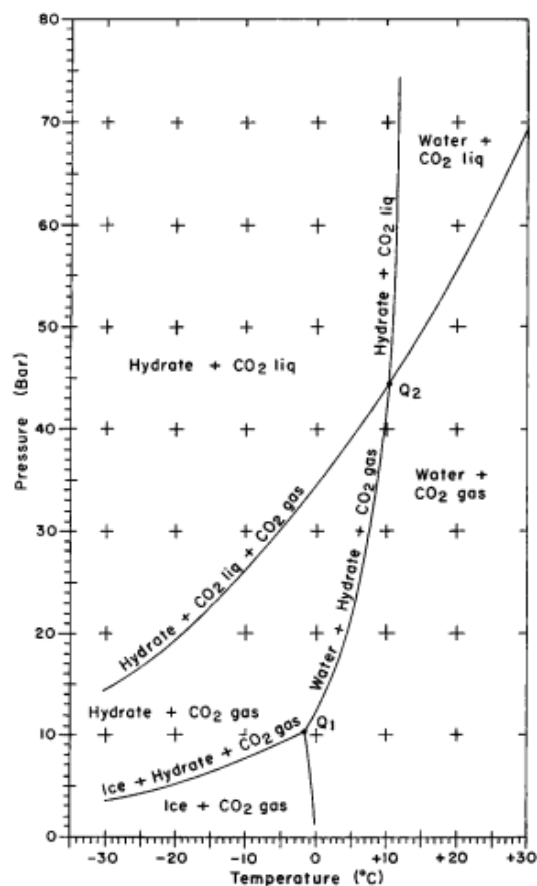


Figure 1.3 – Diagramme de phase pour les hydrates de CO_2 [33]

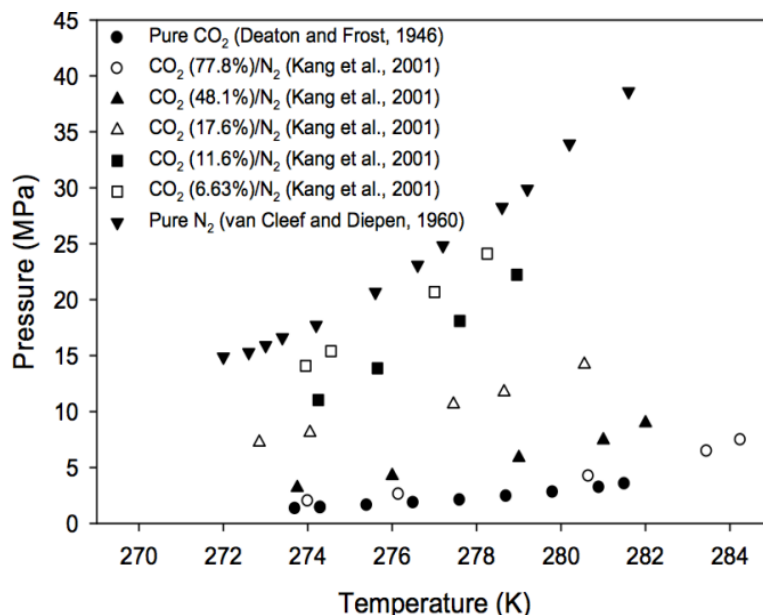


Figure 1.4 – Conditions à l'équilibre de la formation d'hydrate pour un mélange de CO_2 - N_2 [31]

De plus, la solubilité du gaz dans l'eau est un paramètre important lors de la formation d'hydrate. En effet, la solubilité du gaz dans l'eau déterminera si le processus de capture de gaz par l'intermédiaire d'hydrate est envisageable. Le transfert de matière s'effectue à deux interfaces différentes, soit à l'interface gaz-liquide et à l'interface gaz-hydrate. La solubilisation du gaz dans la phase aqueuse est primordiale pour permettre le transfert de matière entre le milieu gazeux et la paroi des hydrates. Des expériences ont démontré que la diminution de la température dans la phase de formation des hydrates à l'interface gaz-hydrate engendre une diminution de la solubilité du CO_2 dans cette région [34, 35]. En effet, plus la pression des gaz est élevée, plus la solubilité est grande à l'équilibre gaz-liquide, cependant la solubilité diminue à l'équilibre gaz-hydrate. L'effet de la pression est beaucoup plus important au niveau de

l'équilibre gaz-liquide, que sur l'équilibre liquide-hydrate [36, 37]. La solubilité du CO_2 dans l'eau augmente avec l'abaissement de la température, comme indiqué sur la Figure 1.5. De plus, le transfert de matière augmente plus la pression partielle en CO_2 est élevée dans le gaz à traiter, provenant de l'accroissement de la concentration en CO_2 à l'interface gaz-liquide. Ce phénomène permet d'augmenter la force motrice dû à la concentration globale dans un état stable hydrate-liquide (H- L_w), représenté par la ligne pointillée verticale à la Figure 1.5.

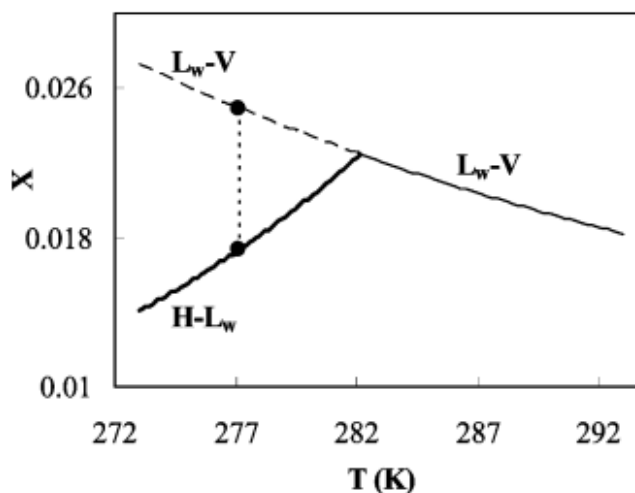


Figure 1.5 – Solubilité du CO_2 dans l'eau aux interfaces gaz-liquide et hydrate-liquide à 35 bars [37]

Le transfert de masse est un aspect des les plus importants pour permettre la formation des hydrates de CO_2 . En effet, la formation d'hydrate étant similaire au phénomène de cristallisation, la sursaturation en gaz dans la solution est nécessaire pour la formation de nucléi, lors du processus de nucléation [13]. De plus, lorsque l'eau se retrouve sous des conditions où elle est sous-refroidie, le transfert de matière en surface est bonifié et la formation du réseau de liaisons hydrogène est atteinte plus rapidement [7]. Ces éléments seront élaborés dans la partie portant sur la phase de nucléation.

1.2.2 Effet de l'ajout d'un additif en solution

Pour former des hydrates, la pression doit être élevée, c'est pourquoi des équipes de recherche visent à améliorer ces conditions par l'ajout d'additif en solution. Ces additifs ont comme effet d'augmenter la cinétique de formation des hydrates et d'abaisser la pression de formation à l'équilibre.

1.2.2.1 Promoteurs thermodynamique

L'un des additifs les plus utilisés dans la capture d'hydrocarbure via les hydrates, est le tétrahydrofurane (THF). Ce composé organique hétérocyclique (THF) a la capacité de former des hydrates de structure de type sII à pression atmosphérique. Lorsqu'il y a solubilisation du CO_2 dans l'eau, l'ajout de ce composé permet alors de réduire la pression d'équilibre [38, 39]. En effet, les hydrates détenant une composition binaire CO_2 -THF changent de structure, elles passent ainsi d'une structure sI à une structure sII [40]. C'est ce qui permet d'expliquer l'abaissement de la pression d'équilibre gaz-liquide-hydrate [7]. Plusieurs travaux de recherche ont permis de constater que l'ajout du THF comme additif permet d'obtenir des conditions de formation d'hydrate plus rentable énergétiquement. Ainsi, cela engendre un moins grand besoin de comprimer les gaz à traiter avec la pression à l'équilibre qui est alors considérablement diminuée [41].

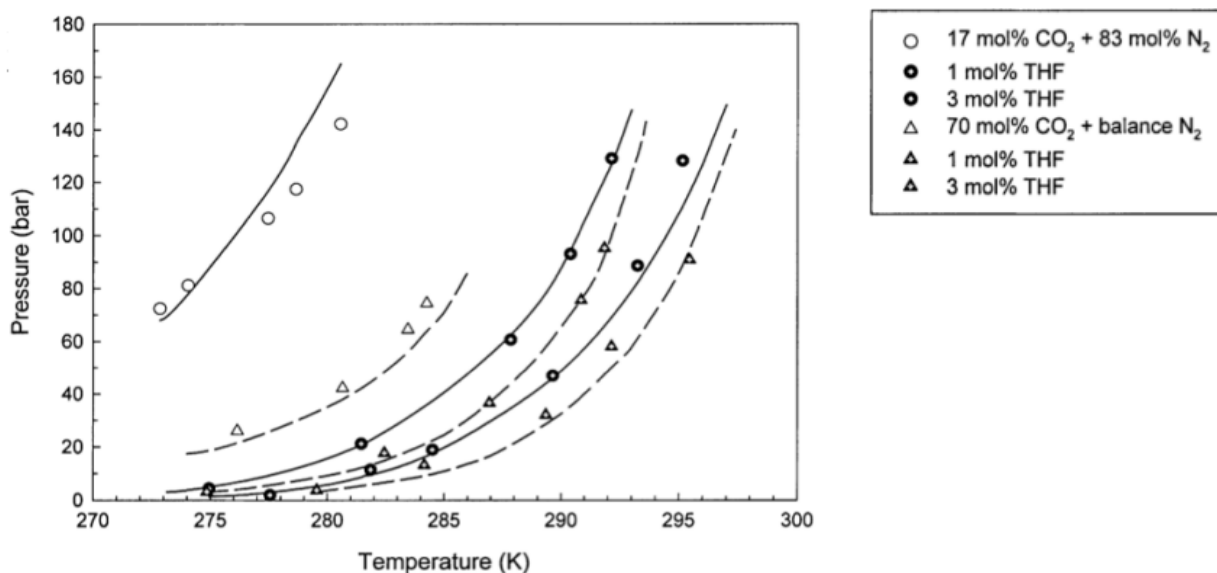


Figure 1.6 – Courbes d'équilibre pour la formation d'hydrate en présence de CO_2 - N_2 -THF-Eau à 1 et 3 % mol de THF [42]

La Figure 1.6 permet en premier lieu de constater que la courbe d'équilibre est décalée vers le bas par rapport à l'ordonnée, représentant la pression. De plus, il est à noter qu'une concentration en THF plus élevée décale la courbe vers la droite, ce qui a pour effet d'obtenir des hydrates à plus haute température relativement aux expériences sans additif.

Par ailleurs, les hydrates de structure sII ont une enthalpie de dissociation environ deux fois plus grande que les hydrates formés avec des structure sI. En ajoutant le THF en solution, des hydrates de type sII sont formés nécessitant un besoin énergétique plus grand pour leur dissociation, tel que présenté à la Figure 1.7.

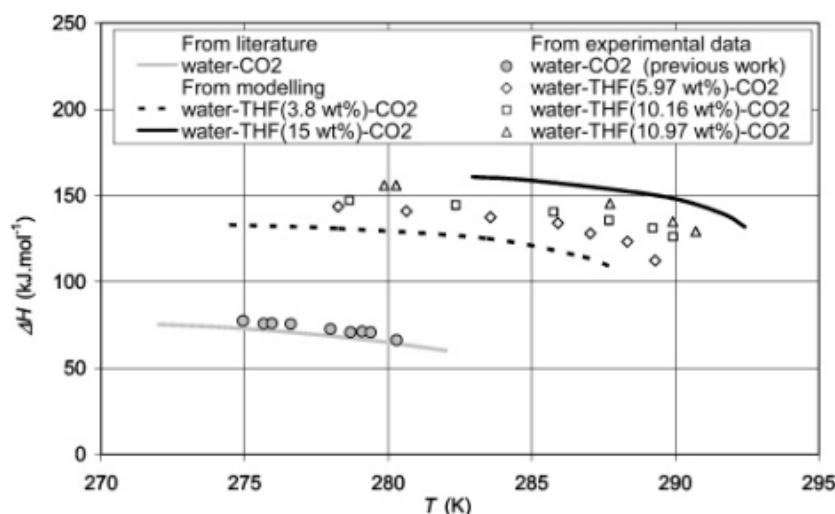


Figure 1.7 – Enthalpie de dissociation des hydrates de CO_2 -eau et CO_2 -THF-Eau pour différente concentration de THF. L'enthalpie de dissociation est calculé de l'équation de Clausius – Clapeyron [38].

La cinétique de la formation des hydrates est accélérée avec l'ajout du THF. Cet ajout permet de réduire le temps de nucléation [43]. Ce phénomène réduisant le temps de nucléation avec l'ajout du THF est présenté à la Figure 1.8. Sur cette figure, il est par ailleurs possible de constater que le taux de consommation en CO_2 est plus faible en présence du THF que pour la solution sans THF. Cette observation a été observée dans plusieurs travaux de recherche. Elle est par conséquent attribué au fait que le THF prend la place du CO_2 dans les grandes cavités des hydrates, ce qui laisse moins de cavité pour la capture du CO_2 et ainsi une réduction de son taux de consommation [44, 45].

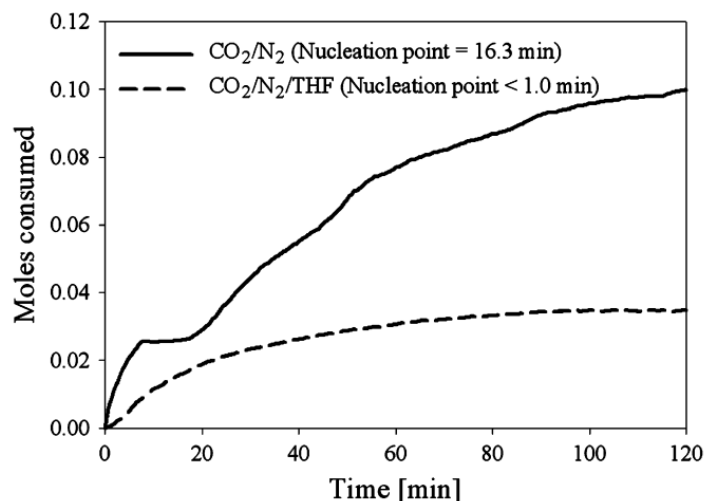


Figure 1.8 – Courbes sur la composition du gaz capté en présence de THF et sans le THF [43]

La composition qui offre un compromis intéressant entre un temps de nucléation plus rapide, et une réduction du taux de consommation assez faible est composé de 1% molaire de THF en solution [31, 45]. En effet, plus la concentration en THF est augmentée en solution, plus le taux de consommation en CO₂ est diminué, tel que démontré sur la Figure 1.9.

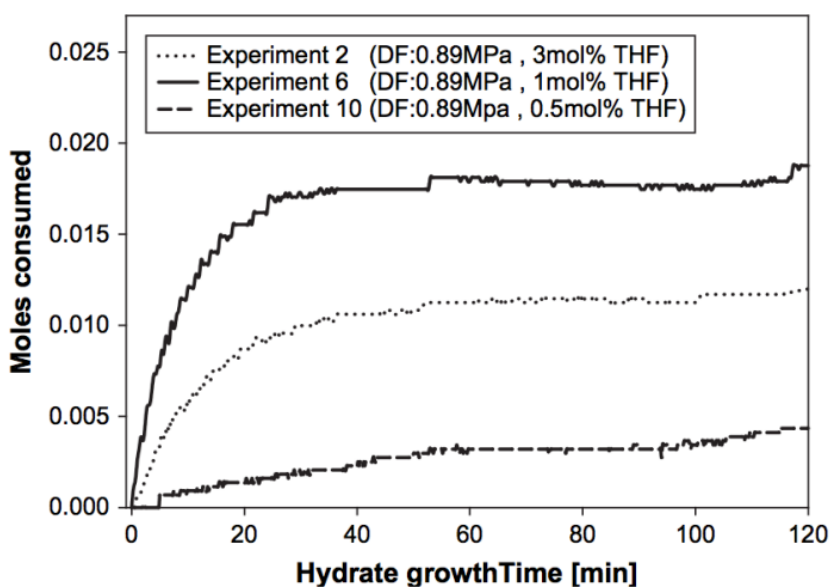


Figure 1.9 – Taux de consommation du CO₂ pour différente concentration en additif (THF) [45]

D'autres additifs comme le Tetra-n-butyle ammonium bromide (TBAB) [46] sont utilisés pour abaisser les conditions de pression à l'équilibre afin de rendre la formation d'hydrates de CO₂ réalisable en milieu industriel. Tous les promoteurs ont le même effet soit de rendre plus

accessibles les conditions requises pour la formation des hydrates : soit permettre leur génération à des températures plus élevées et/ou des pressions plus basses.

1.2.3 Phase de nucléation

La formation des hydrates de CO_2 étant similaire à un procédé de cristallisation, elle passe ainsi par les étapes de nucléation et de croissance des cristaux. Ces différentes étapes sont présentées à la Figure 1.10. Le CO_2 est premièrement solubilisé dans l'eau, ensuite dans un état métastable où de petits agglomérats formés d'eau (liens hydrogène) et de gaz se forment jusqu'à atteindre une taille critique des nucléi. C'est alors que la croissance des hydrates débute.

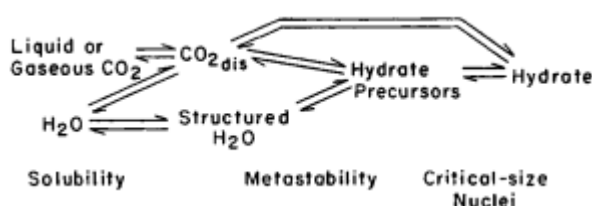


Figure 1.10- Étapes typiques du procédé de formation d'hydrates de CO_2 [33]

La phase de nucléation est un phénomène microscopique, ce qui rend la nucléation difficilement observable au laboratoire. Les hypothèses posées concernant la nucléation sont basées sur des phénomènes connus, comme par exemple le gel de l'eau ou sur les propriétés structurales de l'eau sous-refroidie, ainsi que sur la solubilité des hydrocarbures dans l'eau [7].

L'un des modèles les plus connus touchant la structure de l'eau sous-refroidie est celui qui s'appuie sur le fait qu'il y a formation de réseaux de liaisons hydrogène en solution [47]. En effet, ce modèle démontre que pour une température inférieure à 4°C à pression atmosphérique, soit les conditions pour obtenir de l'eau sous-refroidie, les molécules d'eau forment des structures, la plupart de formes pentagonales et hexagonales, avec les liaisons hydrogène tel que présenté à la Figure 1.11.

La formation de ces structures dans l'eau est un phénomène transitoire et leur durée de vie est très courte. En effet, la durée de vie de ces structures instables se situe entre 24.7 et 27.9 picosecondes [48]. De plus, les structures polyédriques formées dans l'eau sous-refroidie sont un précurseur à la nucléation pour la formation d'hydrate [7, 16].

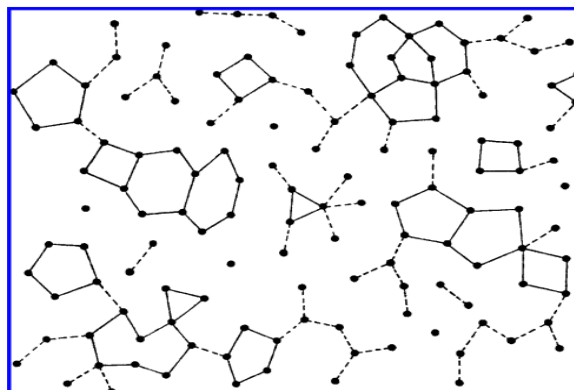


Figure 1.11 – Structures pentagonales et hexagonales avec les liens hydrogène (eau sous-refroidie) [7]

Le processus de nucléation pour la formation d'hydrate prend place dans un environnement sursaturé en soluté afin d'assurer une concentration en gaz supérieure à la concentration à l'équilibre de la zone de formation d'hydrate [49]. Pour atteindre la phase de nucléation au préalable, il est important de se retrouver dans une zone favorable à la croissance des nucléi. La nucléation et la croissance se produisent dans la zone métastable présentée à la Figure 1.12 qui est ainsi situé dans un milieu sursaturé en soluté et un milieu sous-refroidie [50] .

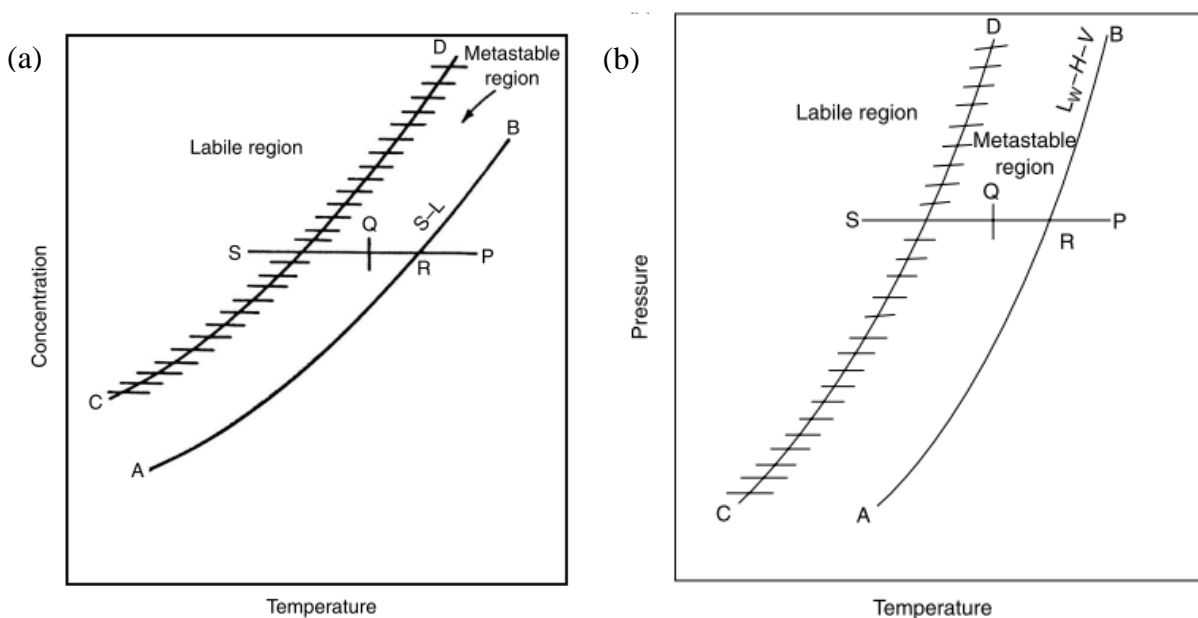


Figure 1.12 – a) Formation de cristaux et b) des hydrates en fonction de l'état sous-refroidie et de l'état de sursaturation (ligne AB : équilibre et ligne CD : limite de sursaturation) [50]

Donc, le transfert de masse au niveau de la couche limite entourant les hydrates aura lieu sous l'action de la force motrice qui exprime la différence entre la concentration de gaz dissout dans l'eau (sursaturation), et celle à l'équilibre (ligne AB) [51], en plus de la force motrice provenant des conditions sous-refroidie de l'eau.

L'énergie libre de Gibbs du gaz dissout dans la solution est plus importante que celle dans la phase hydrate, ce qui favorise le regroupement des molécules d'eau et de gaz pour la formation des nucléi lors de la nucléation. En effet, les molécules de gaz qui prendront place sur la surface des nucléi (effet de surface) ont une plus grande énergie libre que celles situées en solution, «Bulk phase» (effet volume). L'énergie de Gibbs du système (G_{sys}), comprenant la partie à l'interface et celle dans le volume, varie selon la taille des regroupements de nucléi s'agglomérant en solution. Les structures cristallines se forment dans la solution jusqu'à atteindre un rayon critique de nucléi (r_c), où G_{sys} atteint sa valeur maximale. Ce phénomène est appelé temps de nucléation ou encore temps d'induction. L'énergie libre de Gibbs atteint son minimum G_{sys} lorsque l'on atteint le rayon critique des nucléi. À l'équilibre il y a autant de chance de former des cristaux que de les décomposer. Lorsque le rayon des cristaux dépasse r_c , G_{sys} diminue due à l'apparition d'une nouvelle phase en solution et indiquant le début de la phase de croissance [13] – voir Figure 1.13. Cette théorie est observée pour une nucléation sans surface ajoutée ou sans impureté dans le système, qui est nommé nucléation homogène. Cette dernière sera expliquée au cours de ce chapitre.

Deux types de nucléation sont cités dans la littérature, soit la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La nucléation homogène, tel qu'expliqué précédemment à l'aide de la Figure 1.13, a lieu dans un milieu sans aucune impureté en suspension dans la solution. Considérant qu'il est pratiquement impossible d'obtenir un milieu pur sans aucune microparticule en solution, il est plus commun d'être en présence d'une nucléation de type hétérogène. La nucléation hétérogène se fait dans un milieu en présence d'impuretés, e.g. microparticules, ou encore avec une surface en jeu, par exemple la paroi d'une cuve. D'un point de vue énergie libre, il est beaucoup plus facile de faire croître des nucléi dans un modèle à 2 dimensions, e.g. paroi de la cuve, que pour un modèle à 3 dimensions se produisant dans un volume, «effet bulk». En effet, avec l'ajout d'une surface dans la solution, la quantité de travail nécessaire pour la formation d'une nouvelle phase, e.g. nucléi, est diminué. Aussi, plus l'angle de contact entre les nucléi et la surface en solution est petite, plus les probabilités de nucléation sont grandes [52].

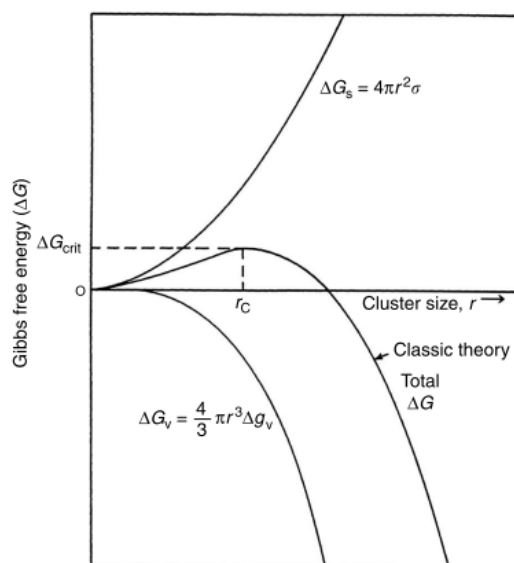


Figure 1.13 – Énergie libre de Gibbs pour les effets de surface et de volume par rapport au rayon des nucléi [7]

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau étant assez faible, l'interface gaz-liquide est l'endroit le plus propice pour enclencher la nucléation. La plus grande concentration en hydrocarbure se retrouve à cette interface, et conséquemment les conditions de sursaturation y sont les plus élevées. L'énergie libre de Gibbs est aussi réduite dans la région de l'interface gaz-liquide, ce qui permet d'obtenir une nucléation nécessitant moins de travail de la part du système. Plusieurs études démontrent que la nucléation démarre à l'interface ou sur les parois d'un réacteur sans agitation situées à proximité de l'interface gaz-liquide [53-55]. Des résultats contradictoires dans un réacteur agité, démontrent qu'il y a nucléation partout dans la phase aqueuse [56]. D'autres recherches attribuent cette observation aux fortes agitations qui donnent l'apparence de formation de nucléi au niveau de la phase aqueuse, alors qu'ils proviennent probablement de l'interface gaz-liquide et qu'ils ont été dispersés dans la phase aqueuse [7]. Ces résultats justifient aussi qu'on s'intéresse à l'impact de l'hydrodynamique sur les différentes phases de la génération des hydrates.

Il y a un certain consensus dans la littérature indiquant que la phase de nucléation est un phénomène stochastique et non déterministe [13]. En effet, le temps de nucléation pour les mêmes conditions thermodynamiques n'est pas répété d'une expérience à l'autre. De plus, il a été observé que malgré le fait que les conditions thermodynamiques soient favorables à la formation d'hydrates, la croissance des hydrates n'est pas assurée [57, 58].

1.2.3.1 Étude rhéologique de la nucléation

Des expériences sur la formation d'hydrates ont été effectuées dans une cellule sous-pression d'un rhéomètre. Les solutions sont cisailées à des taux constant, et ont subi un refroidissement de 20°C à 0°C pour être en mesure de trouver les points d'équilibre du système. La phase de nucléation ou d'induction, était clairement aperçue lorsqu'il y avait une augmentation de la viscosité et une diminution de pression, Figure 1.14 [59].

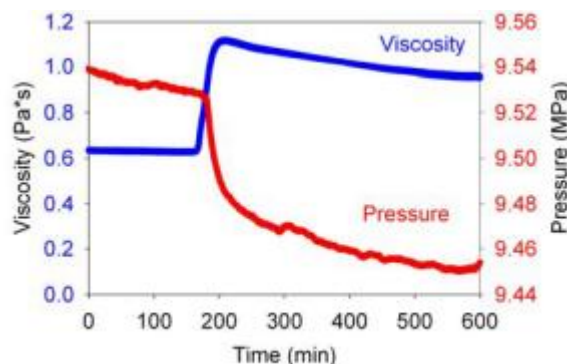


Figure 1.14 – Augmentation de la viscosité et diminution de la pression représentant le temps de nucléation [59]

1.2.3.2 Effet de l'hydrodynamique

Un paramètre clé dans les phases de nucléation et de croissance est le transfert de masse du gaz dans l'eau. Pour la nucléation, il est important d'être sous des conditions de sursaturation pour créer des nucléi. Une forte agitation augmente ainsi le taux de transfert de matière dans la phase aqueuse jusqu'à l'obtention d'une limite où la surface d'échange par rapport au réacteur utilisé est atteinte. Ce phénomène est présenté à la Figure 1.15. De cette figure, il est possible de constater que le coefficient de transfert de masse (k) lié à la surface d'échange par rapport au volume de phase aqueuse (a) augmente plus l'agitation est élevée, jusqu'à l'atteinte d'un transfert de masse maximum.

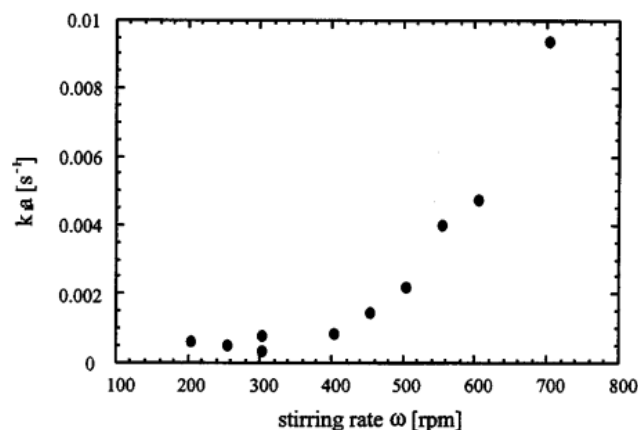


Figure 1.15 – Effet de l'agitation sur l'absorption du méthane en solution

La nucléation des hydrates se base sur le principe de la cristallisation. C'est pourquoi la recherche de littérature sur l'effet de l'hydrodynamique portera sur ce dernier principe.

Deux effets reliés à l'agitation sont importants pour un procédé de cristallisation, soit les collisions entre particules, et les collisions entre les particules et l'agitateur. Ces collisions peuvent mener à l'agglomération ou à la destruction de ces particules. La Figure 1.16, montre que le nombre de cristaux augmente d'une manière exponentielle par rapport à l'accroissement de la vitesse d'agitation. L'augmentation de cristaux provoque une hausse de la densité des particules en solution. L'augmentation du nombre de particules entraîne alors une plus grande probabilité de collision. Par conséquent, plus la vitesse d'agitation est grande, plus la taille des particules diminue [60, 61].

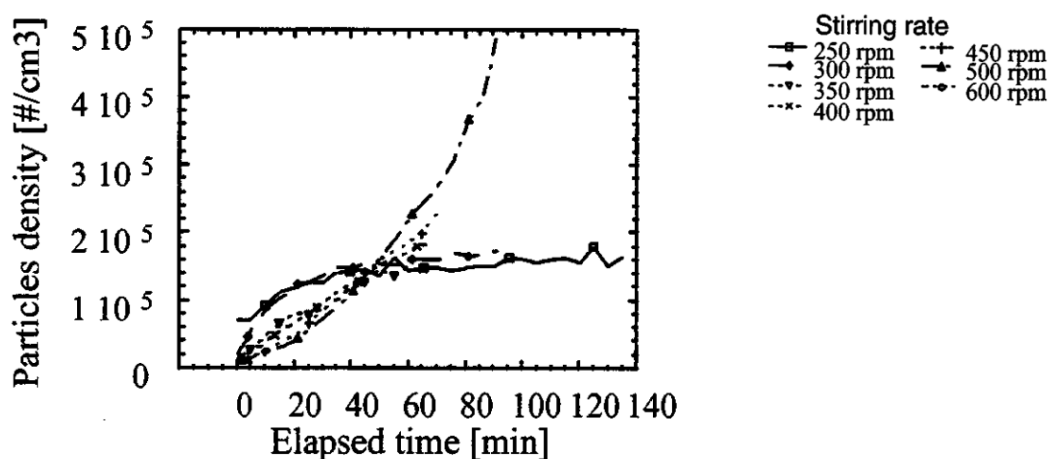


Figure 1.16 – Effet de la vitesse d'agitation sur le nombre de particules pendant la cristallisation d'hydrate de méthane (30 bars et 1°C) [60]

Plusieurs travaux de recherches démontrent que la cinétique de la phase de nucléation est plus rapide lors de l'augmentation du taux de cisaillement sur la solution. Un modèle mathématique a été utilisé pour montrer l'effet du taux de cisaillement sur la formation de nucléi dans un entonnoir. L'évaluation de l'effet de l'écoulement a été établie avec l'équation suivante :

$$\Xi = \frac{\text{Taux de nucléation en présence d'écoulement}}{\text{Taux de nucléation dans un milieu immobile}}$$

Il est possible d'observer à la Figure 1.17 que l'augmentation du taux de cisaillement améliore le considérablement taux de nucléation. Cette recherche est effectuée dans le domaine de la cristallisation de particule de verre. L'augmentation du taux de cisaillement mène à l'augmentation de l'empilement de monomères, qui deviennent alors des nucléi. L'élévation du taux de cisaillement améliore grandement la cinétique de la phase de nucléation lors de la cristallisation. De plus, le taux de cisaillement est un des paramètres clés pour la formation des structures lorsqu'il y a cisaillement. Pour de fortes contraintes de cisaillements, les cristaux formés vont soit être orienté parallèlement à la direction de l'écoulement ou être briser [62]. Il a aussi été observé que l'application d'un fort taux de cisaillement pour un bref instant permet de bien orienté les nucléi, et ainsi de réduire la période de nucléation des hydrates [63].

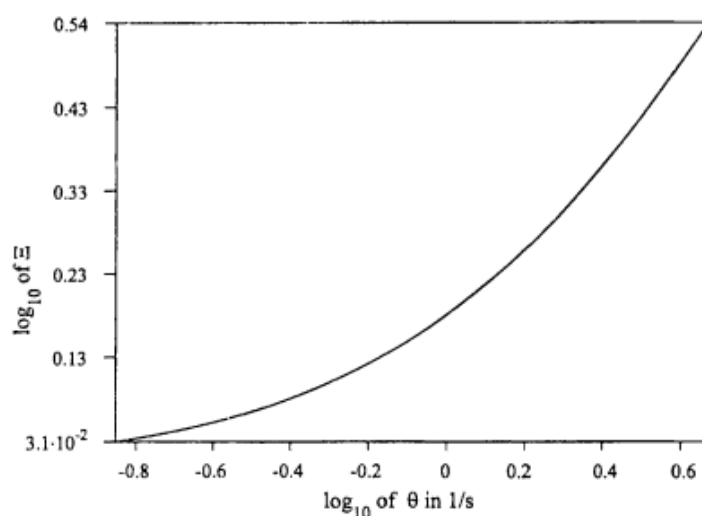


Figure 1.17 – Effet du taux de cisaillement sur le taux de nucléation avec agitation [64]

1.2.4 Phase de croissance

La phase de croissance débute lorsque le rayon critique des nucléi est atteint provoquant une diminution de l'énergie libre de Gibbs du système. Le début de la phase de croissance des cristaux est marquée par une importante augmentation de la consommation du gaz à capter [7, 65] tel que présenté à la Figure 1.18. Au niveau moléculaire, la croissance des hydrates de CO_2 est une combinaison des trois facteurs suivants [7]:

1. La cinétique de croissance des cristaux à la surface des hydrates
2. Le transfert de masse des composés à capter jusqu'à la surface des cristaux
3. Transfert de chaleur, pour soutirer l'excès de chaleur dans l'entourage des hydrates, créé par le changement de phase lors de la formation des hydrates

Comme pour la nucléation, le transfert de masse est un paramètre clé pour la phase de croissance. Il faut avoir un bon transfert entre la phase aqueuse et la surface cristalline des hydrates pour être en mesure de consommer le CO_2 en grande quantité. De plus, il faut avoir une grande force motrice pour faire parvenir les molécules de gaz jusqu'à la paroi des hydrates. En effet, il y a deux conditions frontières pour le transport de la matière jusqu'à la surface des cristaux d'hydrate tel que démontré à la Figure 1.19

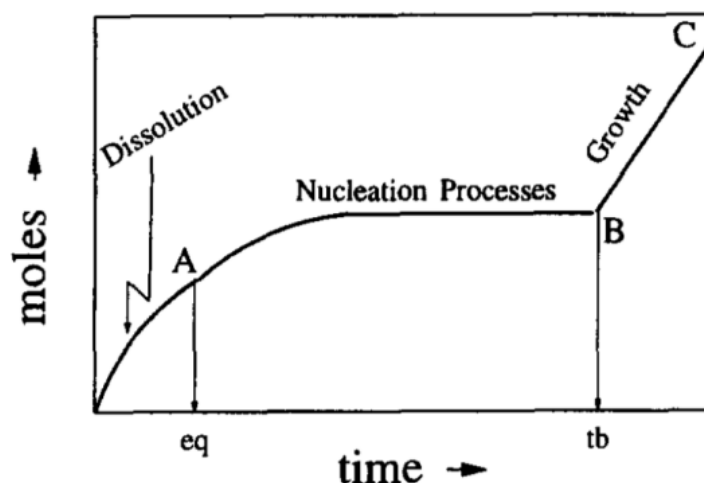


Figure 1.18 – Différentes étapes lors de la formation des hydrates en fonction de la consommation des moles de gaz [7]

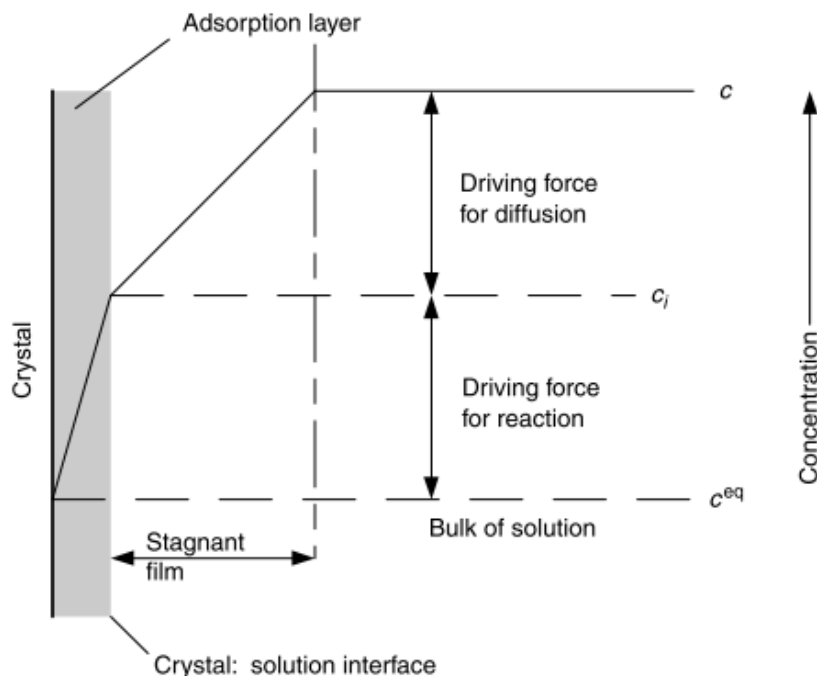


Figure 1.19 – Concept de transfert de matière entre la phase aqueuse et le crystal (hydrate) [7]

Le transfert de matières à travers ces frontières est l'une des étapes pour la croissance des hydrates. En effet, les différentes étapes de la croissance d'hydrates impliquent les éléments suivants, Figure 1.20 [7] :

1. Les molécules de gaz sont transportés dans les nucléi jusqu'à la surface des cristaux en croissance
2. Les nucléi sont adsorbés à la surface des cristaux d'hydrate, et ils libèrent des molécules d'eau qui les entourent
3. Les nucléi diffusent sur la surface des cristaux jusqu'à atteindre une imperfection à la surface du cristal
4. Les nucléi s'accrochent sur l'imperfection de la surface, et libèrent d'autres molécules d'eau
5. Le nucléi est adsorbé dans une cavité à la surface du cristal
6. Finalement, avec l'adsorption des nucléi à la surface du cristal, les nucléi se réarrangent dans la cavité pour avoir la bonne structure, et ils libèrent des molécules d'eau en excès.

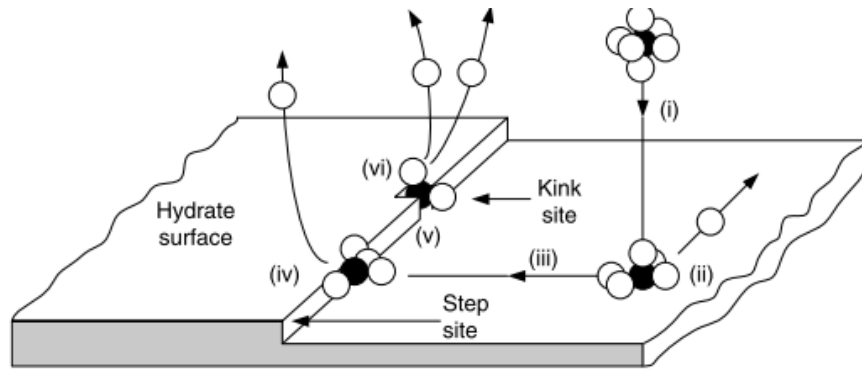


Figure 1.20 – Étapes pour la croissance de hydrates [7]

Les modèles sur la cinétique de croissance des hydrates sont basés sur deux phénomènes: 1) la diffusion des molécules de gaz à travers l'interface gaz-liquide jusqu'au film stagnant tout près des hydrates, et 2) l'adsorption des molécules sur la surfaces des hydrates. Englezos a été le premier à proposer un modèle prenant compte des couches limites pour la phase de croissance [56]. Dans ce modèle, le taux de formation des hydrates a comme force motrice la fugacité du gaz dissout dans la phase aqueuse (f), ainsi que la fugacité à l'équilibre du gaz dans le liquide (f_{eq}). L'équation obtenue est la suivante :

$$\frac{dn_i}{dt} = K^* A_p (f - f_{eq})$$

Où n représente le nombre de moles de gaz consommées pour la formation des hydrates, et A_p est la surface d'échange de la particule. K^* est une constante cinétique prenant compte du transfert de masse par rapport au phénomène 1) et 2) ci-haut.

Le modèle cinétique d'Englezos a été simplifié par Skovberg et Rasmussen. Ils ont alors assumé que la résistance au transfert de masse se retrouve seulement à l'interface gaz-liquide jusqu'à la phase aqueuse. Cette hypothèse permet d'abolir la fonction par rapport à la distribution des tailles de particules qui évoluent dans le temps pour le modèle d'Englezos [66]. Ils ont donc éliminé la partie portant sur l'adsorption des molécules sur la surface des cristaux d'hydrate. Le modèle est présenté comme suit lors de la simplification :

$$\frac{dn_i}{dt} = k_L A_{G-L} C_w^0 (x_{int} - x_{bulk})$$

Où k_L est le coefficient de transfert de masse à l'interface gaz-liquide, x_{int} est la fraction molaire de gaz dans le liquide en équilibre avec le gaz à l'interface g-l, x_{bulk} est la fraction molaire de gaz

dans la phase aqueuse en équilibre avec le gaz dans les hydrates dans les conditions d'opérations du réacteur. Plusieurs autres modèles se basant sur celui d'Englezos ont été présentés par différents auteurs, soit avec un type de force motrice différent ou encore en changeant la surface effective dans le modèle. La plupart des auteurs essaient de trouver une équation afin d'obtenir un coefficient globale de transfert de masse constant [37, 67].

1.2.4.1 Effet de l'hydrodynamique

Les mécanismes de transfert de masse présentés pour la phase de croissance sont influencés par les conditions hydrodynamiques et thermodynamique dans le réacteur. Il est aussi important de contrôler le transfert de chaleur lors de la formation des hydrates. Il est à noter que l'hydrodynamique est un facteur essentiel pour avoir un transfert de chaleur homogène. L'agitation durant la phase de croissance des hydrates favorise l'ensemble des paramètres suivants [68]:

1. Transfert de masse et l'épaisseur du film stagnant autour du crystal
2. Transfert de chaleur lié au changement de phase lors de la phase de croissance
3. Réduction de la taille des cristaux
4. Minimiser la concentration des impuretés à la surface des cristaux

Des travaux réalisés en laboratoire ont démontré que la formation des hydrates dans un réacteur sans agitation se produit à l'interface gaz-liquide [15]. Ce phénomène réduit la dissolution de molécule de gaz à travers un film d'hydrate qui se forme à la surface libre [69]. L'augmentation de la vitesse d'agitation dans le réacteur permet de disperser le film formé à l'interface gaz-liquide. La dispersion de cette couche stagnante d'hydrate permet d'augmenter la formation d'hydrate de CO_2 . D'autres méthodes utilisant l'effet de l'hydrodynamique sont utilisées pour assurer un bon transfert de masse, e.g les systèmes de pulvérisation de la phase liquide dans la phase gazeuse en continue. Cette technique permet d'obtenir une plus grande surface d'échange et un bon transfert de chaleur lors de la croissance des hydrates [24].

L'effet de la vitesse de la solution sur la croissance de cristaux a été observé pour des cristaux cubiques, comme pour la structure des hydrates créés avec le CO_2 . Deux équations régissent cette phase de croissance des cristaux, soit une pour la diffusion de la phase aqueuse à la surface des cristaux, alors que l'autre tient compte de l'intégration du soluté dans le cristal. La forme des

équations est la même que celle présentée par Englezos pour la formation des hydrates tel que cité précédemment. Par conséquent, la deuxième équation en lien à l'intégration du soluté dans le cristal peut être non-linéaire en fonction de la force motrice du système (différence entre la concentration à l'interface et la concentration à l'équilibre). En tenant compte des résultats obtenus avec l'équation du premier ordre, qui est la même pour la formation d'hydrate, il est possible de noter qu'une augmentation dans la vitesse de la solution mène vers l'accroissement du taux de croissance des cristaux [70]. Par contre, si la vitesse de la solution est trop élevée alors le phénomène d'intégration du soluté dans le cristal devient le facteur dominant lors de la phase de croissance. On atteint donc une limite de vitesse de solution où le transfert de matière dans la structure des cristaux devient le terme dominant, et le taux de croissance des cristaux est pratiquement indépendant face à la vitesse de solution.

1.2.5 Effet mémoire

Un autre facteur influençant le temps d'induction est l'historique thermique de l'eau utilisée pour la formation des hydrates. Ce phénomène qui est connu comme l'effet mémoire, a été observé pour la première fois par Vysniauskas and Bishnoi en 1983 [13]. La période de nucléation est raccourcie lors de l'utilisation d'une source d'eau ayant subi au préalable une dissociation d'hydrate ou d'une source d'eau provenant de glace décongelée, comme il est possible d'observer dans le Tableau 1.1 [7]. Ce phénomène s'explique par la conservation de la structure des hydrates en solution présentée sous dans différentes formes : conservation de structures résiduelles [54, 71] que l'on retrouve sous la forme de cavités d'hydrate partiellement dissociés, ou encore de structures polyédriques regroupées. Les réseaux cristallins d'hydrate sont en mesure d'être conservés pendant plusieurs heures même en dépassant la température de dissociation des hydrates. Ces résultats sont obtenus dans des conditions sans agitation.

Tableau 1.1 – Temps de nucléation pour les hydrates de méthane selon la source d'eau utilisée
[72]

Type de Fluide	t_{nucl} (min)
Eau chaude robinet (50°C)	18,13
Eau distillée 2 fois	11,75
Eau froide robinet (10-15°C)	4,95
Glace fondue	0,75
Hydrate dissocié	0,00

1.3 Objectifs de la recherche

Plusieurs études sur les conditions thermodynamiques ont été effectuées afin d'obtenir les conditions d'équilibre (pression, température) pour la formation des hydrates de CO₂. Certaines sont toujours en cours de recherche afin de les optimiser. Dans cette recherche, l'hydrodynamique est le paramètre principal qui est contrôlé. Son impact sur la nucléation et la croissance des hydrates de CO₂ est caractérisé.

1.3.1 Objectif principal

L'objectif principal est de vérifier l'effet de l'hydrodynamique sur le temps d'induction dans le processus de formation d'hydrates de CO₂.

1.3.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs qui impliquent le temps d'induction sont :

- Déterminer l'effet de différentes vitesses de cisaillement
- Déterminer l'effet couplé de différentes vitesses de cisaillement et de différente concentration en additif (THF)
- Définir les effets d'une variation dans les vitesses de cisaillement
- Caractériser l'effet de différentes vitesses d'agitation dans la cuve agitée

L'objectif pour la phase de croissance :

- Déterminer l'effet de différentes vitesses de rotation sur la consommation du CO₂ dans une cuve agitée en batch

CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

2.1 Méthodes expérimentales

La méthode expérimentale traite de deux parties distinctes, et chacune d'entre elle sera expliquée dans ce chapitre.

La première partie implique l'effet de l'hydrodynamique sur le temps d'induction lors de la formation d'hydrate. La définition du temps d'induction se retrouve dans la revue de littérature. L'impact d'opérer à différent taux de cisaillement constant au cours du processus de formation des hydrates est observé. Un deuxième volet est inclus dans cette partie et traite de l'effet de la variation du taux de cisaillement sur le temps d'induction. Les expériences se déroulent sur un rhéomètre à écoulement Couette. Un suivi en temps réel de la viscosité de la solution et de la température de la solution est effectué sur cet appareil. Ce dernier appareil de laboratoire sera décrit plus en détail à la section suivante.

Ensuite, la deuxième partie traite de l'effet de l'hydrodynamique sur le taux de consommation en CO_2 dans un réacteur agité. La cuve agitée est présentée à la section suivante. L'effet de l'hydrodynamique sur la consommation en CO_2 est caractérisé pour différentes vitesses de rotation qui demeurent constantes en cours d'expérimentation. La consommation en CO_2 est observée pour une période de trente minutes suivant le début de la phase de croissance. L'influence de l'agitation sur le temps d'induction est aussi observée. De plus, l'effet mémoire est un paramètre qui a été observé dans le réacteur agité.

2.1.1 Rhéomètre- Effet de l'hydrodynamique

La partie expérimentale effectuée sur le rhéomètre permet d'observer en temps réel l'effet de l'hydrodynamique sur le changement de phase de la solution composée d'eau distillée Milli-Q et du promoteur thermodynamique, soit le THF. La viscosité et la température sont les paramètres clés pour déterminer le temps d'induction, tel que mentionné dans la revue de littérature concernant les études rhéologiques. Pour tous les essais réalisés sur le rhéomètre, on considère que le temps d'induction se termine lorsqu'une variation de la température et une variation de la viscosité sont détectées durant le processus de nucléation des hydrates. Étant donné l'utilisation de la géométrie Couette, le taux de cisaillement est directement proportionnel au gradient de

vitesse radiale ($\partial v(r)/\partial r$). La contrainte de cisaillement (τ) est définie par la multiplication entre le taux de cisaillement ($\partial v(r)/\partial r$) et la viscosité dynamique du fluide (μ) :

$$\tau = \mu \left(\frac{\partial v(r)}{\partial r} \right)$$

L'analyse se fait avec un taux de cisaillement constant qui permet d'obtenir directement l'évolution de la viscosité de la solution. La température est un autre paramètre important à examiner, étant donné que la croissance d'hydrate engendre une augmentation locale de la température. En effet, la formation des hydrates est exothermique due à un changement de phase. Un graphique typique de la formation d'hydrate est présenté à la Figure 4.1. Un rhéomètre d'Anton-Paar Canada (modèle Physica MCR 501) qui est munie d'une cellule résistante à haute pression (150 bars max.) a été utilisé avec une géométrie Couette lors de chaque expérience réalisée au rhéomètre. Le rayon de la cellule est de 9.0395 mm et celui de la géométrie couette est de 8.33 mm. Une photographie du montage est présentée à la Figure 2.1 et les dimensions de la cellule sous-pression sont présentées à la Figure C. 2 en Annexe. Un appareil à effet Peltier d'Anton-Paar Canada est utilisé sur le montage pour contrôler la température dans la cellule. Le système offre une plage de température entre -20°C et 200°C. De plus, il est muni d'un thermistor à platine (PT100 Anton-Paar), qui permet d'obtenir la température de la solution en temps réel avec une précision de $\pm 0.001^\circ\text{C}$. De plus, un système d'appoint de refroidissement, soit un thermostat à recirculation (Julabo F25) ayant une constance de la température de $\pm 0.01^\circ\text{C}$, est employé pour maintenir les basses températures. Ainsi, le système à effet Peltier n'est pas le seul sollicité. Le gaz utilisé est du CO₂ complètement sec (Air Liquide Canada), d'une pureté de 99.8% molaire. Deux types de détendeur de pression (Air Liquide Canada) ont été utilisés pour permettre d'imposer la pression dans la cellule, soit deux détendeurs avec une pression maximale à l'entrée de 207 bars. Un capteur de pression (Keller druckmesstechnik PA-235, calibré de 0 à 20 MPa) est installé sur la cellule sous-pression.



Figure 2.1 – Rhéomètre avec cellule sous-pression d’Anton-Paar Canada Canada, modèle MCR 501

La cellule du rhéomètre est aussi munie d’une vanne manuelle du fournisseur Swagelok, servant à faire les purges lors des expérimentations. La pression maximale est de 5000 psig pour cette vanne.

La géométrie couette, ayant une vitesse angulaire constante (v_θ) et des vitesses radiales et axiales nulles [73], permet de bien caractériser l’effet du taux de cisaillement sur la formation d’hydrate de CO₂. Le logiciel Physica Rheoplus® (Anton-Paar Canada) contrôle la saisie des mesure et analyse en temps réel l’évolution de plusieurs facteurs, tant au niveau des conditions d’opération (pression, température, cisaillement, etc.) qu’au niveau rhéologique tel que la viscosité.

Du THF de grade ACS reagent d’une pureté de 99,0% molaire a été fourni par Sigma-Aldrich Chemicals Co. La concentration en additif, soit le THF pour toutes les expériences, est soit 1% mol ou 3% mol Les solutions concentrées sont obtenus du mélange entre l’eau distillé Milli-Q (résistivité 18.2 M Ω ·cm) et l’additif. La concentration de 1% mol est la concentration optimale tant au niveau thermodynamique qu’au niveau de la cinétique de la formation des hydrates - tel que mentionné dans la revue de littérature. Une balance de Denver Instrument modèle APX-402, ayant une précision de ± 0.001 g, a été utilisée afin de mesurer la quantité de THF à ajouter à l’eau distillé pour obtenir des concentrations exactes. La quantité d’eau distillée à été mesurée à l’aide d’une balance de Ohaus Corporation (modèle B25S), avec une précision de ± 0.005 kg. Un volume de 16 mL de l’un des deux mélanges composées de l’eau distillé et de THF est directement versé dans la cellule du rhéomètre. Le volume de 16 mL est une spécification d’Anton-Paar Canada pour l’obtention de mesures précises avec le montage à haute pression. Le

système Peltier et le système d'appoint de refroidissement sont ensuite démarrés afin d'atteindre les températures spécifiées pour chacun des essais.

Pour tous les essais effectués dans le rhéomètre, la procédure expérimentale est la suivante :

- Laver la cellule à haute pression avec de l'eau distillée Milli-Q, et bien sécher.
- Le mélange eau distillée Milli-Q + X %THF ($X = 1\%$ mol ou 3% mol) est mesurée avec une seringue de 10 ± 0.01 mL. La solution est mesuré en deux étapes : 8 mL de solution est mesuré dans la seringue et ensuite vidé dans le récipient pressurisable du rhéomètre, et l'étape 1 est refaite une deuxième fois pour avoir un volume total de 16 ± 0.02 mL.
- Le système de refroidissement est ensuite mis en marche et il est réglé à la température désirée.
- Lorsque la température est stable, trois purges de CO₂ sont effectuées afin de purger l'air présent dans la cellule. De plus, cette étape permet de vérifier qu'il n'y ait pas de fuite dans le système. La cellule est pressurisée avec le CO₂ à plus haute pression que la pression voulue, et on la laisse ensuite s'équilibrer.
- Finalement, le cisaillement est mis en marche sur l'appareil et ce, en même temps que le logiciel Rheoplus Physica®, qui permet l'acquisition de données en temps réel.

Malgré l'acquisition de données, une observation de la solution est requise suite à une expérience pour vérifier la présence d'hydrates en solution, Figure 2.2. De plus, la consommation de CO₂ a été suivie avec un débitmètre, mais avec un détendeur à haute pression connecté au réservoir de CO₂, un débit pulsé était ainsi obtenu. Évidemment, le détendeur fonctionne avec l'ouverture et la fermeture d'une membrane pour une pression demandée (précision de ± 0.2 MPa), un débit pulsé est obtenue pour le petit volume de solution utilisé dans la cellule sous-pression.

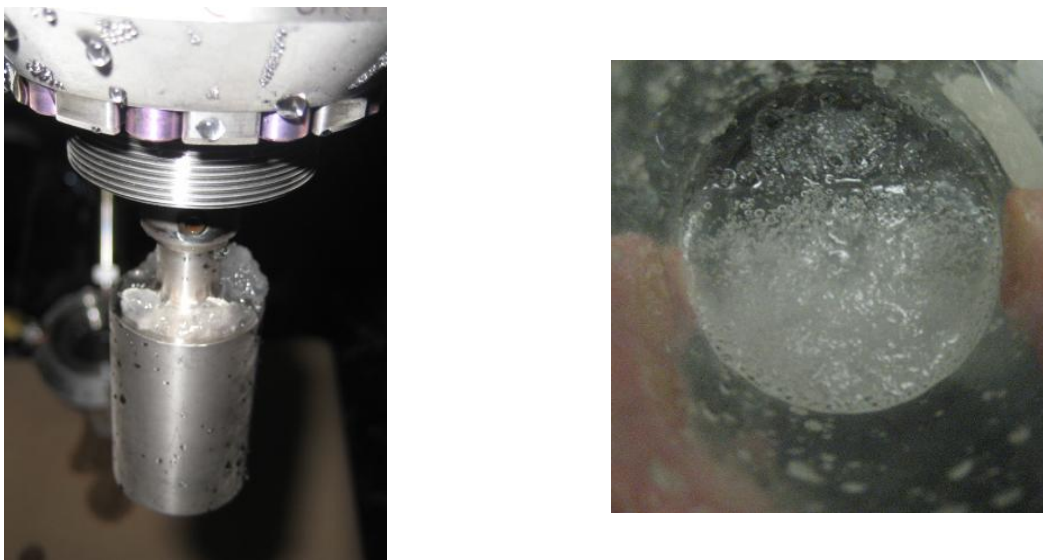


Figure 2.2 – Observation d’hydrates de CO₂ suite à une expérience en juillet 2011

2.1.2 Cuve agitée –effet de l’hydrodynamique

La cuve agitée, d’Autoclave Engineers Inc, permet d’observer si les effets observés au rhéomètre seront les mêmes à plus grande échelle (volume de 25 L du mélange) - voir la Figure 2.3.

La cuve interne est faite de stainless-steel, et a un diamètre de 29.84 cm (11³/₄ pouces) et une hauteur de 55.88 cm (22 pouces). La forme interne de la cuve est cylindrique en plus d’un fond arrondi. Le volume total de la cuve est de 38L. La cuve interne est entourée d’une jaquette de régulation thermique d’un volume de 7 L utilisée pour refroidir la solution. Quatre chicanes en stainless-steel sont installées dans la cuve pour éviter la formation d’un vortex. Le liquide de refroidissement est composé d’un mélange d’eau et d’éthylène glycol à 50% v/v. Un refroidisseur de PolyScience (modèle 6506) avec une capacité de 4.2 L. De plus, ce refroidisseur a une gamme de température se situant entre -10°C et 40°C avec une précision de ± 0.1 °C. La capacité de refroidissement du refroidisseur de Polyscience à 0°C est de 750 J/s. Le débit de CO₂ - même type de CO₂ que pour le rhéomètre fournit par Air Liquide Canada (voir section 2.1.1) - consommé est mesuré avec deux débitmètres de la compagnie Aalborg, les deux de modèle GFC-37. Les deux appareils ont comme débit maximale 1 L/min et 30 L/min respectivement. Ces derniers débits sont calibrés pour un gaz de référence, qui est dans ce cas-ci l’azote. Un facteur de

correction est utilisé pour calculer le débit de gaz dans l'appareil. Ce dernier facteur tient compte la densité du gaz et sa chaleur calorifique. La gamme des débits mesurables est de 0 à 100% de la capacité du débitmètre, avec une précision de $\pm 1.5\%$. La perte de charge maximale dans les débitmètres est de 3.45 bars et la pression maximale est de 69 bars. Un tachymètre de Hengstler (10-30 V DC) permet d'obtenir la vitesse d'agitation dans la cuve. La géométrie de l'agitateur utilisé pour le mélange est un Dispersimax, semblable à une turbine Rushton, provenant d'Autoclave Engineering Inc., avec un diamètre de 10.16 cm de diamètre. Ce type d'agitateur permet d'envoyer des bulles de gaz directement dans la solution. De plus, deux systèmes sont utilisés afin de lire la température. Parmi ceux-ci, un des systèmes utilise trois thermistances alors la température est ainsi mesurée sur un thermomètre pour thermistance digitale d'Omega, le modèle 5831. Une sonde de la série 400 d'Omega modèle ON-401-PP-V, prend la température de la solution, au centre de la cuve, à travers une enveloppe en stainless-steel intégrée à l'ensemble de la cuve. Cette dernière sonde munie d'une gaine de vinyle a une précision de ± 0.1 °C entre 0 et 70°C. Les deux autres sondes, de la série 400 d'Omega modèle ON-403-PP, acquièrent la température à l'entrée et à la sortie du manteau entourant la cuve. Ces deux thermistors sont composés de stainless-steel, et ont une précision de ± 0.1 °C entre 0 et 70°C. L'autre système est un thermocouple d'Omega, de type K avec connexion chrome (borne positive)- nickel (borne négative) et la sonde est installée tout près de la surface gaz-liquide dans la cuve. Un capteur de pression, d'Autoclave Engineers Inc. modèle AB HP, est installé sur la partie supérieure de la cuve dans une des ouvertures pour l'installation de dispositif de mesure. Le capteur de pression est calibré de 0 à 1000 psig. Deux systèmes d'acquisition de données ont été utilisés, afin d'obtenir les paramètres nécessaires à l'analyse des résultats. Un système portable d'acquisition de Graphtech, modèle midi logger GL200A, était utilisé pour suivre la température près de la surface gaz-liquide. L'autre système installé sur le poste de travail de National Instrument, modèle SCB-68, était utilisé pour suivre en temps réel les éléments suivants : la pression, la température de la solution, le débit de CO₂ consommé, et les températures d'entrée et de sortie de la jaquette de régulation thermique. Le logiciel LabView 5.1 permet de suivre en temps réel certains paramètres d'expérimentation, et il est aussi utilisé pour sauvegarder les données.

La concentration en THF est la même que celle utilisée pour les essais avec le rhéomètre, soit de 1% molaire. Les mêmes appareils sont employés pour mesurer les quantités en THF qu'il faut mélanger à l'eau Milli-Q (section 2.1.1). Un volume de 25 L de solution est utilisé dans la

cuve agitée. On introduit en premier lieu l'eau dans la cuve en premier, et on poursuit ensuite avec le THF. La cuve est ensuite fermée hermétiquement pour prévenir les fuites à l'atmosphère. Le mélange reste dans la cuve pour plusieurs expérimentations puisqu'il n'y a pas de solution fraîche pour chacun des essais.

Pour tous les essais effectués dans la cuve agitée, la procédure expérimentale est la suivante :

- Le système de refroidissement est mis en marche et il est ensuite réglé à la température désirée.
- Lorsque la température est stable, trois purges de CO₂ sont effectuées afin de purger l'air présent dans la cuve et vérifier qu'il n'y ait pas de fuite dans le système. La cellule est pressurisée avec le CO₂ à plus haute pression que la pression voulue. Puis, on la laisse s'équilibrer.
- L'agitation est ensuite mise en marche pour obtenir un mélange des plus homogènes. Le logiciel d'acquisition de donnée LabView 5.1 est lancé au préalable.
- À la fin de l'expérimentation, le système de refroidissement est hors fonction, et la cuve est dépressurisée et le système d'agitation est arrêté.

Pour observer l'effet de mémoire dans la cuve agitée, le système de refroidissement reste en fonction, et ainsi les structures cristallines demeurent intactes dans la solution.



Figure 2.3 – Cuve agitée avec capacité de 38 L (Autoclave Engineers Inc.)

2.2 Plans expérimentaux

Initialement, un plan expérimental de 3 facteurs composés de 3 modalités (Pression (P), Température (T) et vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$)) a été élaboré pour effectuer des essais sur un rhéomètre sous-pression présenté au Tableau 2.1. Pour chacun des essais, trois répétitions étaient nécessaires pour assurer une bonne répétabilité et aussi afin d'estimer l'erreur expérimentale. Pour ce plan expérimental, un total de 21 essais est prévu comme schématisé à la Figure 2.4. Ce même plan servira pour les essais à plus grande échelle dans la cuve agitée de 35 litres. Les essais sont effectués à plus grande échelle afin d'élaborer une corrélation entre le comportement de la solution à plus petite échelle, comparativement à celui à plus grande échelle. Après tamisage des résultats du premier plan expérimental, un deuxième plan a été élaboré pour les essais sur le rhéomètre avec l'ajout d'un facteur, soit la concentration de tétrahydrofurane en solution. Trois modalités sont prévues pour ce nouveau facteur, soit 1% molaire de THF, 3 % molaire de THF et 5 % molaire. La pression est de 20 bars et 1°C, alors que le taux de cisaillement varie entre 50s^{-1} et 900s^{-1} . Pour ce plan, le taux de cisaillement demeure constant tout au long de l'expérimentation. Un tamisage des facteurs pourra être effectué, et ainsi il sera possible d'observer quelles concentrations aura un effet bénéfique sur la formation d'hydrate de CO_2 . Un dernier plan utilisant les résultats tamisés des deux autres plans a été épuré. Le nouveau facteur étudié est la variation du taux de cisaillement pendant la formation des hydrates. Plus

précisément, l'expérience débute avec un fort taux de cisaillement pour une certaine période de temps, et suite à cette période, un plus faible taux de cisaillement est immédiatement imposé au système. L'idée de cette méthode expérimentale vient de la cristallisation de polymère, où l'application d'un taux de cisaillement élevé pour une courte période permet la formation de structures en solution qui agissent comme précurseur à la cristallisation. Le taux de cisaillement élevé est de 900s^{-1} , et ce pour des temps de 30 min, 20 min, 10 min, 5 min et de 1 min. Le plus faible taux de cisaillement est de 100s^{-1} , et il est imposé jusqu'à la fin de l'expérimentation. La pression est de 20 bars, la température de 1°C et la concentration en THF de 1% molaire. Pour les mêmes conditions d'opération, la même structure de plan expérimental a été réalisée avec un taux de cisaillement élevé de 900s^{-1} pour les mêmes périodes de temps d'imposition. Le seul ajout au plan est l'imposition d'un faible taux de cisaillement de 100s^{-1} d'une durée de 10 min avant de fixer le taux de cisaillement à 900s^{-1} .

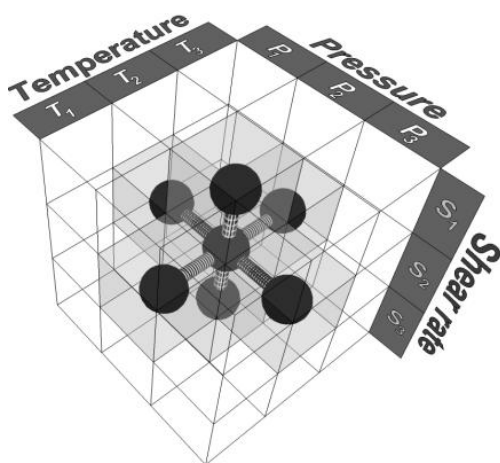


Figure 2.4 - Plan expérimental à 3 facteurs et 3 modalités

Tableau 2.1 - Valeurs des modalités du plan d'expérience

Modalité	-1	0	1
P (Bar)	20	30	40
T($^{\circ}\text{C}$)	1	4	7
$\dot{\gamma}(\text{1/s})$	50	100	150

Tableau 2.2 – Plan expérimental pour la variation du taux de cisaillement de 900s^{-1} à 100s^{-1}

Répétitions	Temps fort taux de cisaillement (min)
4	30
4	20
4	10
4	5
4	1

Un autre plan pour la cuve agitée a été élaboré avec 2 autres facteurs, soit l'ajout de glace dans la solution et l'effet mémoire. Une solution où il y a eu dissociation d'hydrate ou ajout de glace est utilisée. Les modalités et le plan expérimental sont présentés dans le Tableau 2.3 et Tableau 2.4 respectivement.

Tableau 2.3 – Modalités du plan d'expérience dans la cuve agitée avec comme nouveau facteur l'ajout de glace et l'effet mémoire

modalité	-1	0	1
Pression (Bar)	15	20	25
T(°C)	1	2,5	4
N (RPM)	350	475	600
Glace ou Effet mémoire	non		oui

Le plan expérimental du Tableau 2.4 a été conçu avec une répétition de chacun des essais, pour un grand total de 24 expérimentations. La lettre C entre parenthèse signifie les points centraux pour les facteurs où cela est applicable comme pour la pression, la température et la vitesse de rotation. L'ajout de glace ne comporte pas de paramètre central, car soit la glace est ajoutée ou soit elle ne l'est pas. Un dernier plan expérimental a été conçu pour comparer l'effet de différentes vitesses de rotation sur le temps d'induction et la consommation en CO_2 lors de la formation des hydrates. La solution dans la cuve contient 1% molaire en THF, et les conditions expérimentales sont de 1°C et 20 bars. Les vitesses de rotation varient entre 150 RPM et 600 RPM, et se situent toutes en régime turbulent. La plage des vitesses d'agitation à l'essai vise à caractériser l'effet d'augmenter la vitesse, ainsi que le cisaillement dans la solution sur le temps d'induction du processus de cristallisation. Ces derniers essais permettent de comparer les résultats obtenus sur le rhéomètre à ceux obtenus avec la cuve agitée.

Tableau 2.4 – Plan expérimental pour l’ajout de glace et l’effet mémoire

	Répétitions	centre	Glace ou effet mémoire	Pression	Température	Vitesse de rotation (N)
1	1	1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	1	-1	-1	1
3	1	1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	1	-1	-1
5	1	1	-1	-1	1	1
6	1	1	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1
9 (C)	1	0	-1	0	0	0
10 (C)	1	0	1	0	0	0
11 (C)	1	0	-1	0	0	0
12 (C)	1	0	1	0	0	0

Tableau 2.5 – Plan expérimental pour les différentes vitesses de rotation

Répétitions	Vitesse de rotation (RPM)
3	150
3	250
3	350
3	475
3	600

2.3 Analyse statistique

Pour bien comprendre l’effet de chacun des facteurs à l’étude, une analyse détaillée est effectuée avec le logiciel Statistica 10. Pour ce qui est des essais conduits sur le rhéomètre, des analyses de variance, des méthodes de comparaisons multiples et des fonctions de désirabilité sont appliquées sur les différents facteurs. Ces derniers tests statistiques permettent de distinguer les modalités statistiquement significatives permettant d’optimiser le temps d’induction du processus de formation des hydrates. Dans le même ordre d’idée, les résultats obtenus sur la cuve agitée seront traités avec les mêmes tests statistiques. L’analyse des résultats traitant de la consommation en CO₂ pour la cuve agitée sera aussi accomplie.

L'analyse de variance (ANOVA) multi-facteurs permet de confirmer que les écarts entre les moyennes des différentes modalités sont statistiquement significatifs. Pour ce faire, les deux facteurs doivent avoir une valeur significative (p-value ou p-level) se situant sous le seuil de signification des variables à l'étude de 0.05. Ces résultats statistiques permettent de rejeter l'hypothèse de l'égalité des moyennes entre les modalités de chacun des facteurs, et ainsi de conclure qu'une modalité a un effet significatif sur le temps d'induction ou encore le taux de formation des hydrates. De plus, avec des termes de la distribution de Fischer élevés pour les différents facteurs, il est aussi possible de rejeter l'hypothèse nulle de l'égalité des moyennes entre les différentes modalités.

La méthode de Tukey HSD («honest significant difference»), est une méthode de comparaison multiple qui est utilisée pour mettre en évidence les différences entre les moyennes des modalités de chacun des facteurs. Cette analyse comparative entre les modalités justifiera lesquelles ont un effet significatif sur la variable de réponse. Il sera ainsi envisageable d'obtenir les conditions d'opérations optimales pour réduire le temps de formation des hydrates de CO₂. Finalement, l'analyse du profil de désirabilité est effectuée. Le profil de désirabilité permet d'observer la modalité qui permet d'optimiser la variable de réponse. Ce test statistique permet d'obtenir les modalités minimisant le temps d'induction lors de la phase de nucléation, et aussi celles maximisant le taux de formation lors de la phase de croissance

**CHAPITRE 3 TITRE DE L'ARTICLE: CO₂ CLATHRATE HYDRATE
FORMATION PROCESS: EFFECT OF SHEAR RATE ON THE
INDUCTION TIME**

Simon Archambault (a), Sélim Douïeb (b) and Louis Fradette (a)

(a)Department of Chemical Engineering, URPEI, Ecole Polytechnique, Montreal, Canada

(b)Department of Chemical Engineering, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles,
Belgium

Keywords: *CO₂ hydrate, Clathrate hydrate, hydrodynamics, crystallisation.*

Submitted: Chemical Engineering Science

Friday, November 2nd 2012

3.1 Abstract

Despite some limitations, technologies based on gas hydrates offers a clear potential for the capture and the separation of CO₂ from flue gases. The aim of this work is to determine the impact of the hydrodynamics on the hydrate formation process, more specifically on the induction time. CO₂ gas hydrates were formed at constant pressure and temperature, using both constant and variable shear rates conditions. The experiments were realized both in a Couette rheometer geometry and in an agitated tank with 1 and 3 mol % THF solutions. A first round of experiments was run at constant shear rates. Results revealed that the induction time tends to be minimized at a higher shear rate. Analysis of variance confirms that the results show significant differences, and that the trends detected are significant. Similar trends and statistical significance were observed with 1 mol% THF solutions. The first round of experiment shows results with variability that leads to the conclusion that shear rate impact seems weak on induction time due to its low repeatability. A second set of experiments was run to demonstrate the impact of shear rate variations. After a constant shearing period, a reduction of up to 90% in the induction time can be obtained with a sudden reduction in shear rate. In the experiments presented here, the shear rates went from 900 s⁻¹ down to 100 s⁻¹ in a matter of 1 second. The efficient reduction in induction time is observed when high shear rates are imposed over periods ranging from 10 to 30 min before the shift to lower shear rates. Additionally, the induction time intrinsic variability is reduced at the same time, making the design of such a process much easier.

3.2 Introduction

Greenhouse gases emissions are recognized as the source of global warming and climate change. In North-America carbon dioxide (CO₂) is y far the green-house gas (GHG) emitted in the largest quantities. The large part of these emissions are from fixed source and thermal power plants from the largest number of them [1]. In order to reduce CO₂ discharge to the atmosphere, three options are possible: pre-combustion capture, post-combustion capture and oxyfuel combustion. The post-combustion capture of CO₂ based on the formation of gas hydrates has received much interests from the scientific community recently, mostly because of the opportunity of using

water as the solvent [2, 3]. Additionally, the winter season temperatures in the northern part of the continent could also be used to improve the economics of such a process.

A general description of a gas hydrate is a solid water-based structure trapping small of hydrophobic molecules in cages formed of hydrogen-bonded water molecules. Their stability is due to van der Waal's forces between the entrapped gas and the crystalline cavities network [4]. Moreover, the structure stability depends on the physical properties of the guest molecules (CO_2) such as shape, size and the type of structure formed. Three types of structures are formed depending on the guest molecule. They are known as structure I, II and H. As an hydrate former, CO_2 molecule forms type I structure [5]. Thermodynamically, high pressure (many tens of bars) and low temperature (0 to 10 °C) are needed to form these crystalline structures. The nucleation steps occur in a metastable region, where the pressure and temperature conditions put the system in a supersaturated state [6]. The metastable region is located below the hydrate formation equilibrium conditions. For flue gas separation, working at really high pressure conditions, is cost effective, largely in part because of the elevated pressures required.

Thermodynamic promoters to stabilize the hydrate and reduce the formation pressure are now available. In fact, research works conducted by Kang and al. [7-9] and Linga et al. [10] on CO_2 - N_2 hydrate phase equilibrium suggested the use of THF (tetrahydrofuran) to extend the hydrate stability region with a reduction of the hydrate formation pressure and an elevation of the dissociation temperature. The addition of THF in the aqueous solution changes the crystalline structure that forms the cavities, from a structure I to a structure II, and this leads to a lower equilibrium pressure [11-13]. Experimentally it has also been shown that the addition of THF promoted the formation of hydrate by with shorter induction time [14]. The THF also lowered the formation rate. THF occupies large cavities in the sII structure hydrate and it reduces the number of cavities that can be filled with CO_2 [15, 16]. The optimum concentration of additive, which allows a compromise between fast induction time and high formation rate is at 1% mol of THF in the solution [7, 15]. Other experimental work showed a 78.9% decrease of CO_2 equilibrium pressure with a solution containing 3.8% wt. (approx. 1% mol) of THF [17]. They also showed that the capture of carbon dioxide from multi-component flue gas is thermodynamically suitable.

Furthermore, experiment work showed that THF is the additive that stabilize the most the CO_2 hydrate, compared to propylene oxide and 1,4-dioxane promoters [11].

Although, CO_2 capture hydrate seems readily promising, the stochastic crystallisation steps and low formation rate due to limitation in mass-transfer, heat transfer and kinetics principally make it looks less interesting [18]. Typical gas consumption for every step in hydrate formation is presented in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

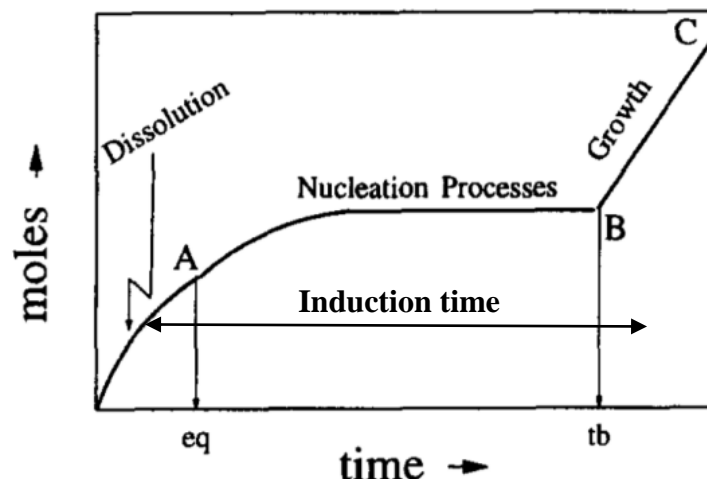


Figure 3.1– Gas hydrate typical formation steps

In fact, nucleation process uses statistical model, as for example Monte Carlo method using random process calculation to define the nucleation time. Crystallization kinetic in the hydrate formation is represented by probabilistic model, and this leads to large variability for this part of the hydrate formation process. This large variability often makes the nucleation step a time-consuming part of the process. Hydrodynamic influence on crystallization of nuclei is allowing a better mass-transfer area and a more homogenous heat-transfer, and a thin hydrate film formation at the gas/liquid interface is avoided [19]. Plenty of work identified enhancement of nucleation rate due to flow-induced crystallization (FIC), for type of flow that could be shear, elongation or mixed. These flow-induced effects were reported for polymer crystallization. Due to similarity between crystallization and hydrate formation, considering the beneficial effects of hydrodynamic identified on polymer crystallization can provide an insight into effect of hydrodynamic on hydrate formation. Hydrodynamic effects on the crystallization effect are the increase of the number of nuclei due to the shrinkage of the crystalline structures, and the production of highly oriented crystalline morphologies [20-22]. Another interesting effect is the

formation of crystalline precursors soon after the process starts and it is coming from shear application during crystallization.

This paper presents experimental evidence that the hydrodynamics can strongly influence the kinetics of the hydrate formation process. The main objective is to quantify the impact of the shear rate and shear rate variations on the induction phase in the hydrate generation process.

3.3 Experimental section

3.3.1 Materials

The bone dry CO₂ supplied by Air Liquid Canada used in this present study has a purity of 0.998 mol fraction. The water used is Milli-Q water with a resistivity of 18.2 MΩ·cm and came from our laboratory. ACS reagent grade THF with a purity of 99.0% molar was supplied by Sigma-Aldrich Chemicals Co.

3.3.2 Apparatus and procedure

The experimental apparatus is shown on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** It consists of an Anton-Paar rheometer model MCR 501. The crystallisation of hydrate takes place in a pressure cell mounted on the rheometer. It has a volume of 20.78 cm³. 16 cm³ of liquid is used in the pressure cell as required by the supplier technical specification data sheet. Controlled parameters on this device are pressure, temperature and the shear rate. The temperature of the liquid is controlled by a Peltier system (C-PTD 200) from Anton-Paar Canada. Moreover, a circulating bath refrigerator/heater (Julabo F25) was used as a back-up cooling system controlled within a precision of $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. A platinum resistance thermometer (PRT) a PT100 temperature sensor (Anton-Paar Canada) is used to measure the inner temperature of the cell within a precision of 0.001°C . A pressure transducer (Keller-druckmesstechnik PA-235, 0 to 20 MPa range) was used to measure the cell pressure.



Figure 3.2– Apparatus (MCR 501 Rheometer from Anton Parr Canada)

A co-axial Couette geometry, with a cone and plate configuration, was used in all experiments. This geometry was used to reduce the end effect for the liquid suspension in the cell (crystals).

Erreur ! Source du renvoi introuvable..

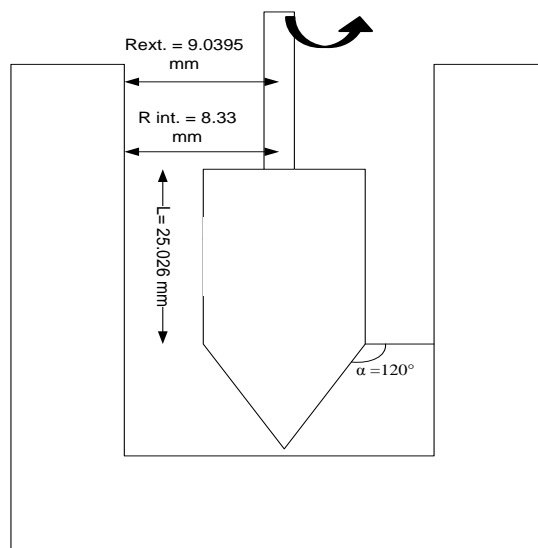


Figure 3.3– Cone and plate Couette geometry dimensions

The procedure followed in this study for hydrate formation is explained in this section. Two types of solutions were prepared: Milli-Q water + 0.01 mol THF, and Milli-Q water + 0.03 mol THF. A Denver Instrument balance (APX-402), with an uncertainty of ± 0.001 g was used to precisely weight the samples.

The high-pressure cell was filled with 16 cm³ of solution. The system was cooled down to 1°C, below the hydrate equilibrium temperature. When the temperature was stable, air is flushed out from the free gas phase using three pressurizations-depressurization cycles with the hydrate forming gas. After the third depressurization, the cell is filled with the bone dry CO₂ until it reached the desired pressure of 2 MPa (within 10 second). The operation mode was in a semi-batch mode keeping the quantities of water/THF solution constant and continuous supply of gas to maintain pressure in the pressure cell.

Once filled, flushed and pressurized, the shear rate experiment is immediately started. This defines time zero of our experiments. Shear rate is set to be constant or variable on the Rheoplus Physica® interface software. The flow is considered laminar for all experiments. Note that all of the experimental conditions tested are within the region where CO₂ hydrates are thermodynamically stable. The diffusion of gas into the solution is not taken into account during the pressurization experimental step. Indeed, due to low solubility of CO₂ in water, its diffusion in quiescent liquid water is negligible as seen on Figure 3.4. This pressurization step takes 2.5 min, and it takes more than 30 min to reach 90% of CO₂ saturated concentration at the surface of the fluid. The pressure was maintained constant with a pressure regulator supplied by Air Liquide Canada (DPH 200-50-10, ± 2 bars).

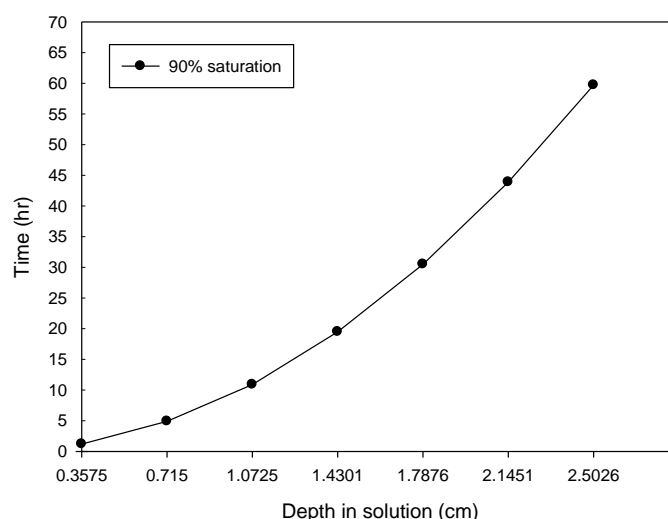


Figure 3.4 - Time to reach 90% of CO₂ saturation in function of the solution depth

A temperature-pressure-viscosity versus time plot was used to analyze the effect of shear rate on the induction time. We define the induction time as the time needed for crystal structure to reach a critical size leading to the hydrate growth step. Induction time is defined in previous rheological investigation on hydrate formation, as the time at which an increase in viscosity is observed during hydrate formation [24, 25]. Furthermore, this growth is an exothermic process, and the induction time can also be determined when a temperature increase is detected during the shearing period. These two phenomena occur at the same time, and they are both used to identify the effect of the shear rate on induction time.

At constant shear rate, two designs of experiments (DOE) were covered. The first set of experiments was performed with the Milli-Q water + 0.01 mol of THF mixed solution. Thermodynamic conditions were set at 4°C and 2 MPa. The second set of experiments was conducted at 1°C and 2 MPa, and with a mixed solution containing 3% mol of THF. Results from both experimental plans are analyzed separately and independently from thermodynamic conditions and THF concentration in the solution. A third design of experiments was elaborated to investigate the effect of a shear rate variation during the induction period. They were all done at 1°C and 2 MPa, with a solution of 1% mol in THF. First, a high shear rate (900s^{-1}) was applied. After a pre-determined time, shear rate was shifted at a lower value (100s^{-1}). In the second part of the DOE, the experiment is started at constant low shear rate (100s^{-1}) for 10 min, after that high shear rate (900s^{-1}) is immediately applied for a certain period of time, ranging between 1 min to 20 min, and then the system goes back to low shear rate (100s^{-1}) until the end. In the third part of this DOE, a shear rate cycle starting with high shear rate (900s^{-1}) for 10 min, and then to low shear rate (100s^{-1}) for 10 min, was experimented for several shear rate cycle back to back. At the end of every experiment, the pressure cell is depressurized to verify if hydrates were formed.

3.4 Results and Discussion

Typical temperature and viscosity curves at the end of the induction period at approximately 1500 sec. are shown on Figure 3.5. This figure shows the viscosity and temperature peak we used as are induction time indicator. On the same figure, the temperature decrease at 1200 sec. is due to a variation of shear rate, going from a high shear rate to a low shear rate. This shear rate variation lower the viscous friction applied on the fluid and it leads to a local temperature decrease. Also, viscous dissipation leads to a temperature drop when high shear

rate is stop. Also, at 1500s, we can see the highest peak in temperature and viscosity, and it is due to a formation of an hydrate donut at the surface of the gas-liquid solution. This donut was always observed at the growth step, and causes higher friction in the rheometer, which is represented by a viscosity and temperature high peak. The donut is breaking apart during the experiment.

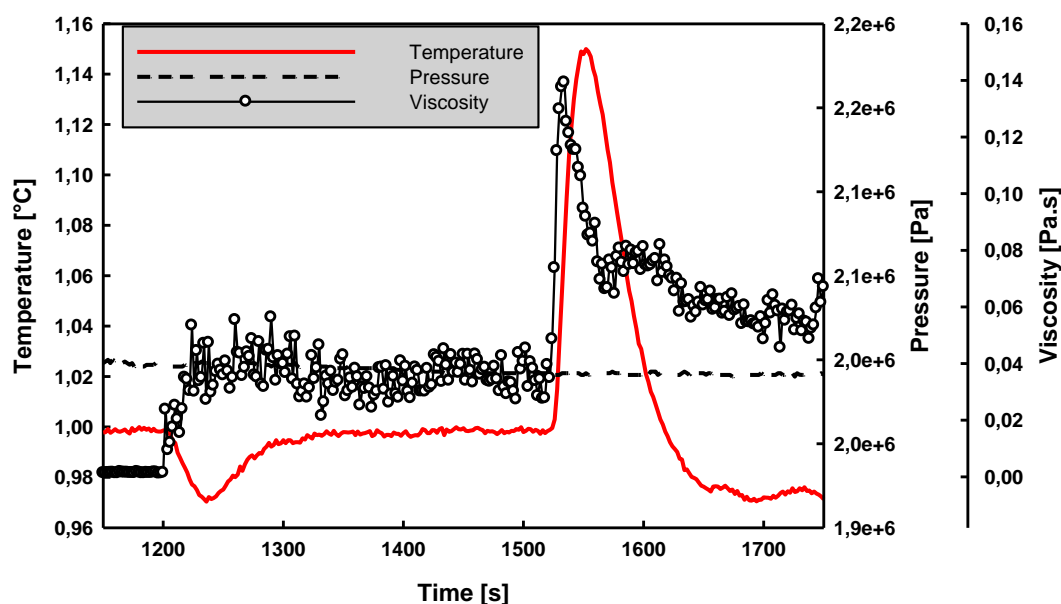


Figure 3.5 – Typical hydrate formation curves; Temperature and viscosity increase with constant pressure. Shear rate varied from 900s^{-1} (0 to 1200 sec) to 100s^{-1} (1200 to the end)

3.5 Hydrate formation from constant shear rate

3.5.1 Mixed solution Milli-Q water + 0.01 mol of THF

The effect of shear rate on the hydrate formation is represented by the induction time. From the results presented in Table 3.1, faster hydrate formation seems to happen with an increase in the shear rate parameter. In fact, the shortest induction time is found for the strongest shear rate condition at 300s^{-1} . A further analysis shows a wide variability for the induction time depending on the shear rate. Results variability is reflected by the standard error for each experiment. With standard error up to more than 1h for shear rates of 100s^{-1} and 150s^{-1} , the induction period repeatability is really poor. Even though, variability seem to decrease for a

stronger shear rate (300s^{-1}), statistical analysis are executed to verify if there is significant differences between each shear rate induction time results.

Table 3.1– Experimental shear rate condition with measured induction time for $\text{CO}_2/1\%$ mol THF/Water

System	Exp. no.	Shear rate (s^{-1})	Induction time (min)	Average ind. time (min)	Std. error
Carbon dioxide+ 1% mol THF+Water	1	50	202	168	38
	2	50	175		
	3	50	127		
	4	100	80	172	103
	5	100	220		
	6	100	205		
	7	100	355		
	8	100	129		
	9	150	102	168	77
	10	150	145		
	11	150	131		
	12	300	48	63	21
	13	300	77		

First, an analysis of variance (ANOVA) reveals that there are no significant differences between the average induction times reported in Table 3.2. This statement comes from the fact that the p-level of 0.12 for the shear rates impact on induction time, in Table 3.2, is higher than the significant p-level of 0.05. These ANOVA results show that shear rate for this set of experiment does not seem to have any effect on induction time. Further statistical analyses were made despite the fact that significant difference is not observed for these results. A statistical multiple comparison approach named Tukey HSD (Honest Significant Difference), comparing each shear rate results pair by pair. As for the ANOVA, the comparative method did not point out any significant differences between the results, but a trend came out from it. Although p-level obtained from the Tukey HSD test exceed the significant 0.05 theoretical value, stronger shear rate seems to be more effective on the induction time. As we can see from Table 3.3, p-values

obtained from the comparison of strong shear rate (300s^{-1}) with the weaker shear rates (50, 100 and 150s^{-1}) are much lower than when these weaker shear rates are compared together. An effect on the induction time has been detected for higher shear rate. Hence a desirability profiles is used to point out the shear rate that would optimize the induction process. Desirability function is set to emphasize on the decrease of induction time from the results obtained experimentally. The desirability at 300s^{-1} is 0.88 (1 would be the most desired) and for the three weaker shear rates desirability are approximately 0.4. By statistical means, no significant difference is seen between the results from the four shear rates tested, but there is a tendency coming from further analysis, that optimization of induction time should pass by operating at stronger shear rate. These results shows the stochastic behaviour of the nucleation step with large variability in the results and no cause to effect impact significantly identified. High variability process leads to increase in operation costs and time consuming. Stochastic behaviour makes this kind of process hard to operate.

Table 3.2 – ANOVA test on shear rate effect on the induction time for a 1% THF concentrated solution

	Deg. of freedom	Sum of square (SS)	Mean square (MS)	Fischer	p-level
Shear rates	3	0,29	0,096	2,56	0,12
Residual	9	0,34	0,038		
Total	12	0,63			

Table 3.3 – P-values from Tukey HSD multiple comparison method for a 1% THF concentrated solution

Shear rate (s^{-1})	50	100	150	300
50	-	0,99	0,99	0,14
100	0,99	-	0,99	0,13
150	0,99	0,99	-	0,18
300	0,14	0,13	0,18	-

3.5.2 Mixed solution Milli-Q water + 0.03 mol of THF

Same analysis as in section 3.1.1 is followed, but for a 3% mol in THF solution. Results from these experiments cannot be compared to the previous section, because the solution

concentration is not the same, and effect from concentration has been reported in the literature. Note that effect of results on the process is made with two fictive results at a shear rate of 50s^{-1} , which tend to infinity. These fictive results are used because of the lack of hydrate formation in the first two experiments at 50s^{-1} . These two results are in agreement with literature, where it was seen that even though thermodynamic conditions are favourable for hydrate formation, this step doesn't always take place [26, 27]. Results observation shows a faster induction phase tendency for stronger shear rate condition when looking at the average induction time. But as it is seen on Figure 3.6, there is no clear distinction between the induction times obtained from the different shear rate tested. For shear rates higher than 100s^{-1} the induction time could be the same for any shear rate condition due to the variability in the results. Indeed, no definite impact can be fairly identified from these results. Even if results variability are smaller than in the previous section, induction time from weak shear rate (100s^{-1}) to strong shear rate (900s^{-1}) doesn't seem to be significantly different. Statistical methods are used below to identify the effect of shear rate on the induction time. Analysis of variance shows, in Table 3.5, that there is at least one significant difference between the induction times for every shear rate variables tested. A pair by pair comparison between every variable tested, shows that the significant difference comes from the comparison between the weaker shear rate of 50s^{-1} and a stronger shear rate of 700s^{-1} . Otherwise no other significant results are found from the Tukey HSD test in Table 3.6. This statistically significant result seems weaker due to the fact that it is based on two hypothesis or fictive results from the 50s^{-1} shear rate. Besides these hypothesis come from the lack of hydrate formation for these to experiment for a long period (at least a day). This hypothesis is then fair to use. It is possible to conclude that hydrodynamic has an effect on induction time. Stronger shear rate conditions have a positive effect on induction time, by decreasing it. This conclusion is weak, with only a single significant result coming from multiple statistical comparison method. Moreover without a statistical analysis, it is difficult to determine the effect of shear rate on the induction phase. Indeed, a slightly trend is evoke from the average induction time results where we can see a decrease in induction time for stronger shear rates.

Table 3.4 - Experimental shear rate condition with measured induction time for CO₂/3% mol THF/Water

System	Exp. no.	Shear rate (s ⁻¹)	Induction time (min)	Average ind. time (min)	Std. error
Carbon dioxide + 3% mol THF + Water	1	50	1667 *	1113	960
	2	50	1667 *		
	3	50	5		
	4	100	5	5	3
	5	100	9		
	6	100	5		
	7	100	3		
	8	150	0,18	1	2
	9	150	2		
	10	300	6	4	3
	11	300	2		
	12	500	0,36	4	4
	13	500	4		
	14	500	8		
	15	700	0,18	0,25	0,09
	16	700	0,18		
	17	700	0,33		
	18	700	0,33		
	19	900	2	2	1
	20	900	0,33		
	21	900	3		
	22	900	2		

* Fictive results where hydrate formation never occurred (Infinite time trend are used for analysis)

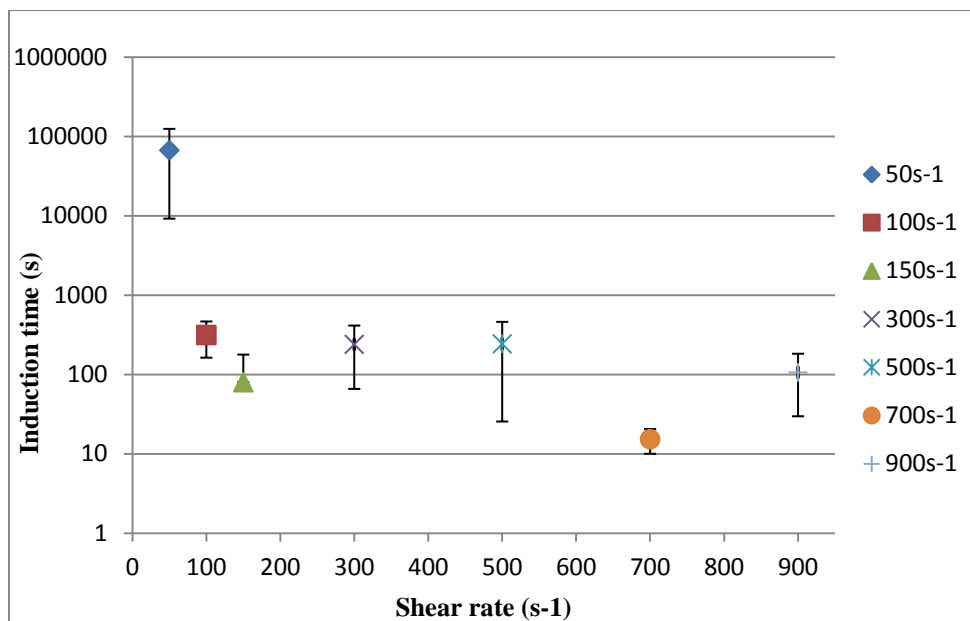


Figure 3.6 – Average induction time with standard error vs. different shear rate application

Table 3.5 - ANOVA test on shear rate effect on the induction time for a 3% THF concentrated solution

	Deg. of freedom	Sum of square (SS)	Mean square (MS)	Fischer	p-level
Shear rates	6	10	1,66	3,99	0,015
Residual	14	5,84	0,42		
Total	20	15,84			

Table 3.6 - P-values from Tukey HSD multiple comparison method for a 3% THF concentrated solution

Shear rate (s ⁻¹)	50	100	150	300	500	700	900
50	-	0,33	0,06	0,37	0,17	0,006303	0,07
100	0,33	-	0,72	1	0,99	0,14	0,88
150	0,063	0,72	-	0,92	0,97	0,98	1
300	0,37	99	0,92	-	1	0,43	0,99
500	0,17	1	0,97	1	-	0,48	1
700	0,006	0,14	0,98	0,43	0,48	-	0,68
900	0,07	0,88	1	0,99	1	0,68	-

3.6 Shear rate variation during hydrate formation process - Strong shear to weaker shear

Results from experiments 1 to 6, in Table 3.7, are in agreement with the majority of the statement in the literature on nucleation where it follows a stochastic principle. Strong shear rate condition applied for a period of 5 min and less, have stochastic behaviour. Indeed, the range of induction time found is wide enough to admit that these results follow stochastic behaviour. As an example, when a shear rate of 900s^{-1} is applied for 5 min from the beginning of the experiment, it took between 41 min and 300 min (more than 5 hours) to form CO_2 hydrate. This kind of results variation is not what we are looking for in a scale-up process. But as we can see from experiment with strong shear rate period of 10 min and up, that process variability is diminished considerably. In addition, results are in accordance with literature suggesting that shear rate is a dominant parameter for structure formation during induction step. Likewise, it seems that nuclei are formed during high shear rate similar to results in literature [21]. From experiments 7 to 17, in Table 3.7, it is possible to assume that crystalline structure are nucleated during strong shear rate, because hydrate formation step occur either during fast shear rate period, or just after it ended. For the strong shear rate period, ranging between 10 min and 30 min, a major impact from shear rate is noted on induction time results. Induction time is reduced by an average of approximately 89% for the fast shear rate period of 10 min, 20 min and 30 min compared to the longest average induction time obtain for a 1 min fast shear rate period. This decrease shows the effect of hydrodynamic on induction time. Experiments repeatability is excellent, and the induction step is no more stochastic, and tends toward deterministic system behaviour. Statistical analyses follow to point out if the results have significant differences. Analysis of variance p-level result for strong shear rate period, Table 3.8, comes in support to the observations on the favourable effect of strong shear rate on induction time. P-level of 0.001178 is way below the p-level significant limit of 0.05, meaning that there are significant differences between the strong shear rate period results. A Tukey HSD test is conducted to sort out significant results from the non-significant ones. Results shows that significant results are found for strong shear rate period of 10 min and up. Optimization of induction step passes through the application of strong shear rate from the beginning of the hydrate formation process for a certain period of time.

Table 3.7 - Experimental high shear rate duration with measured induction time for CO₂/1% mol THF/Water

System	Exp. no.	High shear rate /Period of high shear rate	Induction time (Min)	Std. error	% Change of induction time
Carbon dioxide+ 1% mol THF + Water	1	900s ⁻¹ / 1 min	259	118	-
	2	900s ⁻¹ / 1 min	273		
	3	900s ⁻¹ / 1 min	61		
	4	900s ⁻¹ / 5 min	41	133	-22%
	5	900s ⁻¹ / 5 min	301		
	6	900s ⁻¹ / 5 min	118		
	7	900s ⁻¹ / 10 min	10	10	-89%
	8	900s ⁻¹ / 10 min	29		
	9	900s ⁻¹ / 10 min	23		
	10	900s ⁻¹ / 20 min	25	5	-87%
	11	900s ⁻¹ / 20 min	25		
	12	900s ⁻¹ / 20 min	18		
	13	900s ⁻¹ / 20 min	31		
	14	900s ⁻¹ / 30 min	16	14	-90%
	15	900s ⁻¹ / 30 min	43		
	16	900s ⁻¹ / 30 min	7		
	17	900s ⁻¹ / 30 min	11		
	18	900s ⁻¹ / 30 min	17		

Also, if the strong shear rate period is not long enough, no effect are observed on induction step and stochastic behaviour is observed. More to this point, from Tukey HSD comparison results, we observed that there are no meaningful differences between the induction time for the fast shear rate period ranging between 10 min and 30 min. As a result, the shortest significant strong shear rate period of 10 min is sufficient to enhance the hydrate formation process. A desirability profile shows the same trend as with the Tukey HSD test, where a 10 min strong shear rate period is approximately the same as a 20 min or a 30 min period. High speed agitation to achieve strong shear rate is tough mechanically on the equipment, and leads to premature aging of any device

involve in the agitation operation. Operating with the shortest high shear rate period seems the most common choice to avoid mechanical equipment wear. Moreover, the induction phase behaviour with these strong shear rate conditions is more predictable than from the results seen in the literature.

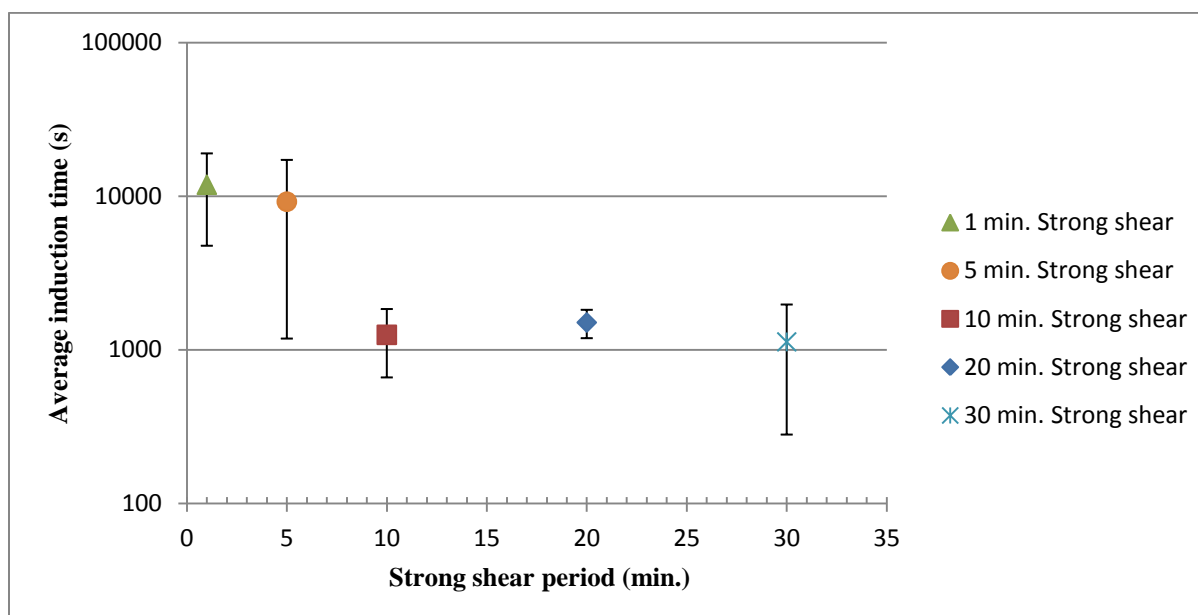


Figure 3.7 – Effect of high shear rate period on induction time

Table 3.8 - ANOVA test on strong shear rate period impact on the induction time

	Deg. of freedom	Sum of square (SS)	Mean square (MS)	Fischer	p-level
Strong shear rate period	4	3,04	0,76	8,75	0,0012
Residual	13	1,13	0,09		
Total	17	4,17			

Table 3.9 - P-values from Tukey HSD multiple comparison method

Strong shear rate period (min)	1	5	10	20	30
1		0,96	0,014	0,02	0,003
5	0,96		0,043	0,071	0,011
10	0,014	0,043792		0,99	0,99
20	0,02	0,071	0,99		0,84
30	0,003	0,011	0,99	0,84	

Two other sets of experiments were performed, but with different shear rate cycle as explain in the procedure previously. The second experimental plan shows the same trend as for the first plan

we just analyzed. For strong shear rate period of 1 min and 5 min, the stochastic behaviour is still observed with high variability in the results. For the period of 10 min and 20 min at strong shear rate, 30 min period is not tested, a decrease in results variability and in induction time is found. The only difference is that by adding a weaker shear rate (100s^{-1}) step for 10 min before applying strong shear rate slowed the crystal nucleation. Induction time is affected by mass-transfer and nucleation period [18]. In fact, during the first 10 min of the experiment at low shear rate, a combination of mass-transfer reduction and slower formation of crystalline structure at lower shear increases the induction time of the process. The mass-transfer parameter is not experimentally verified, neither the structure formation, but it is based on the fact that adding this first step to the first experimental setup slowed the hydrate formation process.

The last set of experiment involves the application of a cycle of strong and weak shear rate in loop. Again, a similar tendency as the first analysis is observed. The induction phase ends during strong shear rate or just after it ended, for period of 10 min and 20 min.

3.7 Conclusion

CO₂ hydrate formation process was carried out in a rheometer, with a Couette flow. Several authors pointed out the effect of stirring on hydrate formation rate. Besides, there is no clear effect of hydrodynamic reported on induction phase in literature. We found that hydrate nucleate faster with the variation of shear rate during induction step. When strong shear rate (900s^{-1}) is applied from the beginning for a period of 10 min, 20 min, or 30 min a significant decrease in induction time is noted. Strong shear rate period of 5 min or less still shows stochastic behaviour. Variation of hydrodynamic conditions during the process provided results with smaller variability. Otherwise, results at constant shear rate didn't evoke any significant decrease in induction time. Thus, induction time was optimized by hydrodynamic parameter, allowing better control to nucleation step, and provides a more deterministic process response instead of a stochastic behaviour. This experimental setup using high shear rate for a certain period of time, can be compared to the shear forces at the impeller in an agitated vessel. It should be interesting to test this experimental plan in a bigger volume agitated-vessel with appropriate impeller to see if the same observation would be made. Then, what kind of process could be the most suitable to enhance induction step in hydrate formation.

Acknowledgements

The authors are grateful to the CREPEC unit research from Ecole Polytechnique de Montreal for their support in our study. Furthermore, the assistance of Melina Hamdine, research associates from the CREPEC, on the rheological devices is acknowledged.

References

- [1] "Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1900-2008," US-EPA, Ed. Washington, DC, 2010.
- [2] W. X. Phang, G. J. Chen, A. Dandekar, C. Y. Sun, and C. L. Zhang, "Experimental study on the scale-up effect of gas storage in the form of hydrate in a quiescent reactor," *Chemical Engineering Science*, pp. 2198-2208, 2007.
- [3] I. Chatti, A. Delahaye, L. Fournaison, and J.-P. Petitet, "Benefits and drawbacks of clathrate hydrate: a review of their areas of interest," *Energy Conversion & Management*, pp. 1333-1343, 2005.
- [4] C. P. Ribeiro Jr. and P. L. C. Lage, "Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 2007-2034, 2008.
- [5] E. D. Sloan, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates," *Nature*, vol. 426, pp. 353-359, 2003.
- [6] J. W. Mullin, *Crystallization*. Oxford, U.K., 1993.
- [7] S. P. Kang, H. Lee, C. S. Lee, and W. M. Sung, "Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 185, pp. 101-109, 2001.
- [8] S. P. Kang, Y. Seo, S. Lee, and H. Lee, "Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane," *Journal of Chemical Engineering*, pp. 2833-2837, 2008.
- [9] S. P. Kang and H. Lee, "Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 4397-4400, 2000.
- [10] P. Linga, A. Adeyemo, and P. Englezos, "Medium-pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for postcombustion capture of carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixture," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 315-320, 2008.
- [11] Y. Seo, S.-P. Kang, S. Lee, and H. Lee, "Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, pp. 2833-2837, 2008.
- [12] Y.-T. Seo and H. Lee, "Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates as Revealed by X-ray Diffraction and ¹³C NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 530-534, 2004.

- [13] M. C. Martinez, D. Dalmazzone, W. Fürst, A. Delahaye, and L. Fournaison, "Thermodynamic properties of THF+CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications," *AIChE Journal* vol. 54, pp. 1088-1095, 2008.
- [14] P. Linga, R. Kumar, and P. Englezos, "Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 4268-4276, 2007.
- [15] H. J. Lee, J. D. Lee, P. Linga, P. Englezos, Y. S. Kim, M. S. Lee, and Y. D. Kim, "Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide," *Energy*, vol. 35, pp. 2729-2733, 2010.
- [16] A. Adeyemo, R. Kumar, P. Linga, J. Ripmeester, and P. Englezos, "Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 478-485, 2010.
- [17] A. Delahaye, L. Fournaison, S. Marinhas, I. Chatti, J.-P. Petitet, D. Dalmazzone, and W. Flirst, "Effet of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 391-397, 2006.
- [18] E. D. Sloan and C. A. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases*, 3rd ed.: Taylor & Francis group, 2008.
- [19] M. Sugaya and Y. H. Mori, "Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and fluorocarbon in liquid or vapor state," *Chemical Engineering Science*, pp. 3505-3517, 1996.
- [20] F. Chinesta, E. Cueto, and J.-M. Haudin, "Flow-Induced Crystallization in Polymer Processing Advances in Material Forming," Springer Paris, 2007, pp. 23-35.
- [21] L. Balzano, S. Rastogi, and G. W. M. Peters, "Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 2088-2092, 2009.
- [22] S. Coppola, L. Balzano, E. Gioffredi, P. L. Maffettone, and N. Grizzuti, "Effects of the degree of undercooling on flow-induced crystallization in polymer melts," *Polymer*, vol. 45, pp. 3249-3256, 2004.
- [23] P. Linga, "Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas (Post-Combustion Capture) via Gas Hydrate Crystallization " in *Chemical and Biological Engineering*. vol. Doctor in philosophy Vancouver, B.C.: University of British Columbia, 2009, p. 182.
- [24] P. J. Rensing, M. W. Liberatore, C. A. Koh, and E. D. Sloan, "Rheological investigation of hydrate slurries," in *Proceedings of the 6th international conference on gas hydrates (ICGH 2008)* Vancouver, B.B., 2008.
- [25] R. Camargo, T. Palermo, A. Sinquin, and P. Glenat, "Rheological Characterization of Hydrate Suspensions in Oil Dominated Systems," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 912, pp. 906-916, 2000.
- [26] R. M. Barrer and D. J. Ruzicka, "Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4.- Kinetics of formation of clathrate phases," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 58, pp. 2262-2271, 1962.

- [27] B. B. Maini and P. R. Bishnoi, "Experimental investigation of hydrate formation behaviour of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment," *Chemical Engineering Science*, vol. 36, pp. 183-189, 1981.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS CONNEXES ET DISCUSSIONS GÉNÉRALES

Outre les résultats présentés ci-haut (article), d'autres résultats sont présentés dans ce paragraphe démontrant l'effet de différents paramètres sur l'induction et la croissance des hydrates de CO₂. Les conditions expérimentales de température et de pression jouent un rôle clé sur le temps d'induction des hydrates, tels que présenté dans la section 4.1.1. Malgré que ce ne soient pas des paramètres reliés à l'hydrodynamique, ces résultats ont été obtenus conjointement lors des expérimentations effectuées sur l'effet des paramètres hydrodynamiques. D'autres résultats indépendants des conditions hydrodynamiques sont présentés dans la section 4.1.3. Ces résultats reposent sur l'effet de différentes concentrations en THF sur le temps d'induction. Ces résultats montrent un effet significatif de la concentration en THF sur le temps d'induction. Ces expérimentations ont été effectuées pour vérifier l'effet sur le temps d'induction en augmentant la concentration en promoteur.

Pour les autres résultats découlant de l'effet de l'hydrodynamique sur le temps d'induction et sur le taux de formation des hydrates. Les temps d'induction à taux de cisaillement constant sont présentés pour 2 différentes concentrations en THF. Ces résultats montrent l'effet de l'augmentation du taux de cisaillement sur le temps d'induction. Par ailleurs, des résultats similaires sont présentés, mais dans ce cas pour différentes vitesses de rotation. Ces résultats mènent à deux analyses, soient l'effet de l'augmentation de la vitesse de rotation sur le temps d'induction, ainsi que sur le taux de formation des hydrates (phase de croissance).

Rhéomètre- Effet de différents paramètres sur le temps d'induction

La Figure 4.1 montre le type de résultats obtenus lors d'une expérimentation. Par exemple, pour cette dernière figure, le temps d'induction est de 7760 sec.(plus de 2 heures), temps auquel une importante variation de la viscosité et de la température est détectée par le système de mesure.

4.1.1 Effet de la température et de la pression sur le temps d'induction

Pour ce qui est des expériences tirées du premier plan expérimental (Figure 2-4, Tableau 2-1), les quatre essais pour une pression de 10 bars, un taux de cisaillement de 100 s⁻¹ et une température de 4°C, se sont avérés inexploitable. Aucune formation de structure cristalline n'a été observée malgré des conditions thermodynamiques favorables. De plus, aucune variation de la température

et de la viscosité de la solution n'a été détecté par le système d'acquisition de données permettant de discerner le début de la phase de croissance, et ce pour 4 répétitions. Une observation visuelle de la solution a confirmé qu'il n'y avait aucune formation d'hydrate de CO_2 en solution ou à l'interface. Pour les mêmes conditions de température et de taux de cisaillement, 4°C et 100s^{-1} respectivement, et une pression de 20 bars, il y a eu formation d'hydrate pour la majorité des essais. En effet, une seule expérimentation s'est avérée infructueuse.

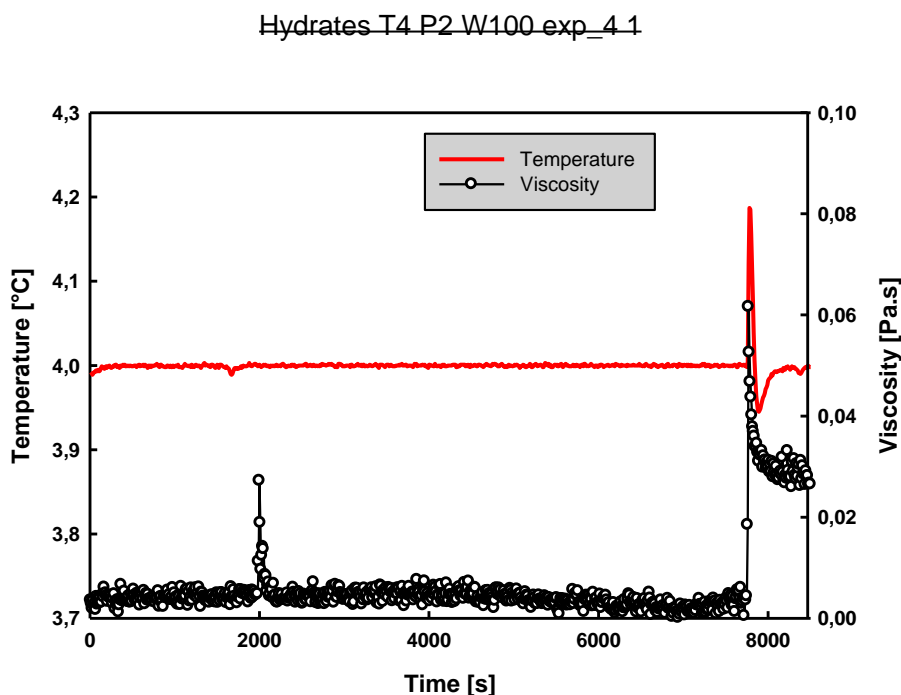


Figure 4.1-Graphique typique du suivi de la viscosité et de la température pour l'obtention du temps d'induction (cond. exp. : P: 20 bars, T: 4°C et $\dot{\gamma}$: 100s^{-1})

Plusieurs autres essais à différentes conditions opératoires ont été effectués tel que résumé dans le Tableau A. 1 en annexe. Pour les essais faits à une température de 1°C et une pression de 20 bars, il y a apparition d'hydrate pour les 6 essais. La formation d'hydrates à 7°C a été concluante dans 75% des essais rapportés au Tableau A. 1. L'effet sur les temps d'induction pour différentes températures est présenté à la Figure 4.2 et au Tableau 4.1. La Figure 4.2 présente les temps d'inductions moyens munis de leur écart-type respectif. Il est possible de remarquer dans cette dernière figure que les temps moyens d'induction à 1°C et 4°C sont assez différents, mais étant donné une grande variabilité des temps d'induction à 4°C (écart-type de 7051 sec.), il pourrait

s'avérer possible d'obtenir des temps d'induction aussi rapide à 4°C qu'à 1°C. D'autre part, pour une température de 7°C, malgré une grande dispersion des résultats (écart-type > 5000 sec) la cinétique de formation d'hydrate semble beaucoup plus lente que pour 1°C et 4°C. L'effet du facteur pression est aussi caractérisé dans cette partie expérimentale. Elle a été déterminée à une température constante de 4°C et un taux de cisaillement constant de 100s⁻¹. Les essais ont été effectués pour des pressions de 10 bars, 20 bars et 30 bars. Ainsi, pour une pression de 10 bars, comme mentionné pour l'effet de la température, aucune conclusion ne peut être portée sur la cinétique du phénomène de cristallisation.

Tableau 4.1 - Temps moyens d'induction pour les expériences portant sur l'effet de la pression et de la température

Conditions opér.	Moy. Temps d'induction (s)	Écart-Type
T: 4°C et P:20 bars	10759	7051
T: 4°C et P:30 bars	3514	2244
T: 1°C et P:20 bars	3775	2502
T: 7°C et P:20 bars	40440	5945

Le Tableau 4.1 montre une diminution de la variabilité des temps d'induction à haute pression (30 bars) alors que la croissance des cristaux se produit plus rapidement qu'à basse pression. Une plus grande pression permet de disposer d'une concentration plus élevée en CO₂ à l'interface gaz-liquide, et comme il a été démontré dans la revue de littérature. Une plus grande concentration augmente la force motrice favorisant la cristallisation. De plus, le temps d'induction dans le processus de formation des hydrates est réduit avec des conditions à haute pression. Le processus de nucléation demeure tout de même stochastique dû à une grande dispersion des résultats relativement aux différentes températures et pressions, tel que présenté dans le Tableau 4.1 et la Figure 4.2. Il est donc difficile de prédire avec un modèle les temps d'induction, car il y a une trop grande variabilité dans les résultats.

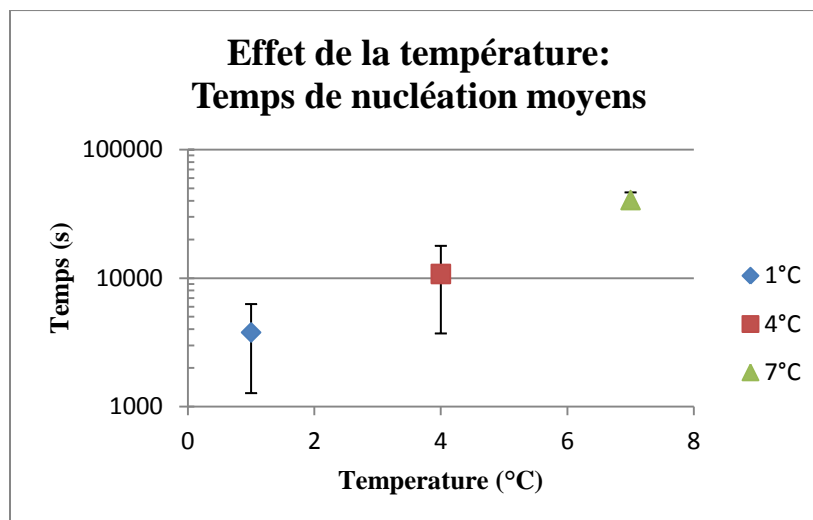


Figure 4.2 - Temps d'induction moyens pour une pression de 20 bars et un taux de cisaillement de 100s^{-1} , en fonction de la température de la solution

Une analyse statistique sur l'effet de la température et de la pression est effectuée pour cerner l'effet de ces deux facteurs sur le temps d'induction du procédé. L'analyse de variance (ANOVA) sur ces deux facteurs confirme que les écarts entre les moyennes des différentes modalités sont statistiquement significatifs. En effet, les deux facteurs ont une valeur significative (p-value ou p-level) se situant sous le seuil de signification des variables à l'étude de 0.05, comme il est possible d'observer au Tableau 4.2. Ces résultats statistiques permettent de rejeter l'hypothèse de l'égalité des moyennes entre les modalités de chacun des facteurs. Les termes de la distribution de Fischer sont élevés pour les deux facteurs, ce qui permet aussi de rejeter l'hypothèse nulle de l'égalité des moyennes entre les différentes modalités. L'analyse de variance admet qu'il y a une différence significative entre les temps d'induction pour les différents facteurs. Il est donc possible de fixer des paramètres optimaux afin de réduire le temps d'induction. Une analyse comparative sera exécutée pour exposer quelles modalités comprises dans ces deux facteurs analysés ont indubitablement une différence significative.

Tableau 4.2 – Analyse de variance des facteurs de pression et de température

Effet	Résultats Univariés pour chaque Variable Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	Degr. de Liberté	Log Temps d'induction SC	Log Temps d'induction MC	Log temps d'induction F	Log Temps d'induction p
ord. origine	1	114,469	114,469	1075,89	0,00000
Température	2	3,675	1,837	17,27	0,00010
Pression	2	3,291	1,645	15,46	0,00018
Erreur	16	1,702	0,106		
Total	20	9,282			

La méthode de Tukey HSD («honest significant difference»), une méthode de comparaison multiple, est utilisée pour mettre en évidence les différences entre les modalités de chacun des facteurs. Cette analyse comparative entre les modalités justifiera lesquelles ont un effet significatif sur la variable de réponse. Il sera ainsi envisageable d'obtenir les conditions d'opérations optimales pour réduire le temps de formation des hydrates de CO₂. Les résultats de ces tests sont présentés au Tableau 4.3 ainsi qu'au Tableau 4.4, pour les facteurs de température et de pression respectivement.

Les valeurs du Tableau 4.3 permettent de constater qu'il y a une différence entre les moyennes des temps d'induction pour une température de 1°C. La comparaison entre les différents facteurs révèle que la température de 1°C est statistiquement considérable lorsque comparé avec les températures de 4°C et 7°C. La même analyse comparative est exécutée sur le facteur de pression et le même type de résultats que pour le facteur température découle de cette analyse. Une différence notoire est observée entre les pressions de 10 bars et 20 bars ainsi qu'entre les pressions de 10 bars et 30 bars. En effet, ces deux constats sont observés dans le Tableau 4.4, où les " p-value " sont plus petits que le seuil limite de signification de 0.05. Finalement, une analyse du profil de désirabilité est accomplie ci-après, pour mettre en évidence la modalité qui minimise le temps d'induction quant au processus de nucléation pour les facteurs de pression et de température.

Tableau 4.3 – Test de comparaison des modalités pour le facteur de température (Tukey HSD)

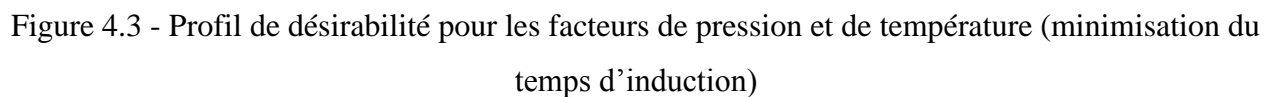
Test HSD de Tukey ; variable Log Temps d'induction Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,10639, dl = 16,000				
Cellule N°	Température (°C)	{1}	{2}	{3}
		3,4891	4,3540	4,7026
1	1		0,000372	0,000232
2	4	0,000372		0,191657
3	7	0,000232	0,191657	

Tableau 4.4 – Test de comparaison des modalités pour le facteur de pression (Tukey HSD)

Test HSD de Tukey ; variable Log Temps d'induction Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,10639, dl = 16,000				
Cellule N°	Pression (bar)	{1}	{2}	{3}
		5,0000	4,0431	3,4962
1	10		0,000376	0,000333
2	20	0,000376		0,096843
3	30	0,000333	0,096843	

Les résultats du profil de désirabilité sont présentés à la Figure 4.3

Figure 4.3 - Profil de désirabilité pour les facteurs de pression et de température (minimisation du temps d'induction). La fonction de désirabilité est établie afin de minimiser le temps d'induction. Ainsi, une modalité optimale a une désirabilité qui s'approche de 1, et à l'inverse une modalité moins désirable s'approche de 0. Les modalités optimales pour les facteurs de pression et de température sont de 30 bars et 1°C respectivement. Pour une température de 1°C, la désirabilité est de 1, donc ce fait reflète la variable qui permet de minimiser au maximum le temps d'induction pour le facteur température. Lorsque le système est opéré à 30 bars le temps d'induction obtenu est le plus court alors que sa désirabilité est de 1. Par ailleurs, il est important de se soucier des coûts de compression des gaz, et il faut parvenir à minimiser la pression d'opération. Dans notre cas, du CO₂ pur est utilisé, mais il faut prévoir que dans un milieu industriel d'autres gaz seront émis et les coûts de compression seront importants pour atteindre une pression partielle de CO₂ aussi élevée. Il a été déterminé qu'une pression de 20 bars avec une désirabilité de 0.75 est amplement suffisante pour subvenir au processus de cristallisation des hydrates. Ici, des résultats statistiques sont présentés pour une pression de 10 bars, mais ils



4.1.2 Effet du taux de cisaillement sur le temps d'induction

4.1.2.1 Concentration en additif de 1% molaire

Les temps d'induction obtenus en fonction du taux de cisaillement sont présentés plus bas. Pour ces résultats, il est possible d'observer à la Figure 4.4 une faible diminution du temps d'induction avec l'augmentation du taux de cisaillement. Par contre, la variabilité des résultats est trop importante pour affirmer qu'il y a une tendance nette pour les différents taux de cisaillement. Par exemple, pour un taux de cisaillement de 50s^{-1} , le temps d'induction le plus rapide est d'environ 7600 s et le temps d'induction le plus lent est de 12130 s, montrant une assez grande variabilité entre ces deux essais effectués aux mêmes conditions expérimentales. Une moyenne de 10000 s est obtenue avec la compilation du 3^e essai, avec un écart-type d'environ 2300s.

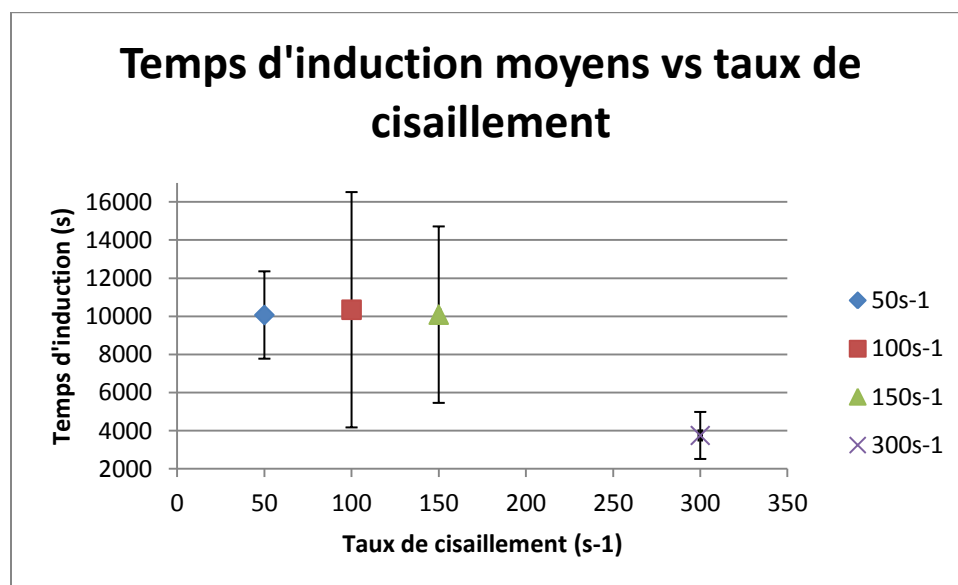


Figure 4.4 - Temps d'induction moyens avec l'écart-type de chacun des essais pour différents taux de cisaillement (1% mol THF)

Pour ce qui est du taux de cisaillement de 100s^{-1} , le temps d'induction moyen est de 10350 s, avec un écart-type de 6174.68 s. Pour un taux de cisaillement de 150s^{-1} , le temps moyen d'induction 10100 s et un écart-type de 4630 s. Pour un taux de cisaillement de 300s^{-1} , un temps d'induction moyen de 3753 s et un écart-type de 1233 s. Les temps d'induction obtenus pour ces conditions opératoires suivent les tendances des résultats trouvés dans la littérature, où le temps

d'induction est un phénomène stochastique. En effet, avec des écart-types qui peuvent être de l'ordre de plus de 1h30, les temps d'induction pour différents taux de cisaillement sont aléatoires.

Tableau 4.5 – Temps d'induction moyen pour différents taux de cisaillement (1% mol THF)

Taux de cisaillement (s ⁻¹)	Temps d'induction moyen (s)	Écart-type (s)
50	10074	2292
100	10350	6175
150	10093	4630
300	3753	1233

Une analyse de la variance a été faite pour vérifier si une différence significative se manifeste pour ce facteur. L'analyse de variance pour le taux de cisaillement à 1% molaire en THF est montrée au Tableau 4.6. D'après cette analyse, aucune différence significative n'est détectée pour les différentes modalités du taux de cisaillement. Le "p-value" d'environ 0.12 pour ce facteur excède de plus de 2 fois le seuil de signification de 0.05. L'hypothèse de l'égalité des moyennes des temps d'induction pour les différents taux de cisaillement est acceptée. Le taux de cisaillement n'a donc aucun effet qui permet de bonifier le temps d'induction de la cristallisation des hydrates de CO₂.

Tableau 4.6 - Analyse de variance du facteur taux de cisaillement à 1% mol en THF

Effet	Résultats Univariés pour chaque Variable Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	Degr. de Liberté	Log temps d'induction	Log temps d'induction	Log temps d'induction	Log temps d'induction
ord. origine	1	175,5438	175,5438	4669,815	0,000000
taux cisaillement (s ⁻¹)	3	0,2890	0,0963	2,562	0,119871
Erreur	9	0,3383	0,0376		
Total	12	0,6273			

Par ailleurs, une analyse comparative est complétée sur les différents taux de cisaillement pour pointer laquelle des modalités a l'effet le plus prééminent sur le temps d'induction. L'effet le plus important sur la variable de réponse par rapport à toutes les modalités est observé pour un taux de cisaillement de 300s⁻¹. Malgré que les "p-value" se situent au-dessus de la valeur seuil de signification, mais ils sont beaucoup plus petits que pour la comparaison des autres modalités. Notamment, les valeurs p pour un taux de cisaillement de 300s⁻¹ lorsque comparés aux autres modalités se situent entre 0.13 et 0.18, tandis que pour les comparaisons entre les autres taux de cisaillement (e.g. 100s⁻¹ vs 150s⁻¹) les valeurs de p se situent tout près de 1. De plus, une analyse

du profil de désirabilité a été effectuée sur les différents taux de cisaillement. Cette analyse dégage un effet bénéfique pour un taux de cisaillement plus grand avec par exemple, une désirabilité de 0.88 pour un taux de cisaillement de 300s^{-1} et d'un peu plus de 0.4 pour 50s^{-1} , 100s^{-1} et 150s^{-1} . Donc, malgré que les différents taux de cisaillement ne soient pas statistiquement significatifs avec une analyse de variance, une analyse plus détaillée met en évidence l'effet désirable d'opérer à plus grand taux de cisaillement.

Tableau 4.7 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de taux de cisaillement (Tukey HSD)

Cellule N°	Test HSD de Tukey ; variable Log temps d'induction Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,03759, dl = 9,0000				
	taux cisaillement (s^{-1})	{1} 3,9952	{2} 3,9684	{3} 3,9631	{4} 3,5624
1	50		0,997475	0,996907	0,137193
2	100	0,997475		0,999982	0,126162
3	150	0,996907	0,999982		0,178028
4	300	0,137193	0,126162	0,178028	

4.1.2.2 Concentration en additif de 3% molaire

L'effet du taux de cisaillement est observé pour une concentration de 3% molaire pour les résultats suivants. Il est à noter que la cinétique de formation des hydrates est beaucoup plus rapide comparativement aux résultats de la sous-section précédente, mais ceci n'est pas une conséquence des différents taux de cisaillement. La formation plus rapide des hydrates de CO_2 pour ces essais est due à la concentration en additif en solution, et elle sera abordée dans la section suivante. La répétitivité de chacun des essais à 3% mol en THF est plus acceptable statistiquement lorsqu'examinée en parallèle avec les résultats obtenus pour une concentration de 1% mol en THF, avec des écart-types beaucoup moins grands. Pour les essais effectués à 50s^{-1} , la production d'hydrate a été observée uniquement à une occasion sur les 2 répétitions. De ce fait, une valeur fictive de cent mille secondes pour le temps d'induction a été posée pour l'analyse afin de tendre vers l'infini. Pour ce qui est de l'effet du taux de cisaillement, il est possible d'observer au Tableau 4.8 que malgré une faible variabilité des résultats pour chacun des taux de cisaillement, il n'est pas possible de mettre en évidence une tendance par rapport à l'effet que peut avoir le taux de cisaillement sur le temps d'induction. Il faut omettre les résultats liés au taux

de cisaillement de 50s^{-1} pour l'analyse. D'autre part, comme il est mentionné ci-haut, il est impossible d'établir une conclusion sans équivoque par rapport aux différents taux de cisaillement imposés à la solution, car les résultats ne semblent pas avoir de différence significative entre eux. L'analyse des temps moyens seuls, sans égards à l'écart-type, a comme orientation que plus le taux de cisaillement est élevé, plus la cinétique de formation des hydrates est courte. Par contre, il est possible de constater à la Figure 4.5 que les résultats ne sont pas distincts quant à leurs écart-types respectifs. Effectivement, les temps d'induction peuvent être tous compris dans la même plage indépendamment du taux de cisaillement. Ceci vient du fait que la dispersion des temps d'induction pour chacun des points s'entrecroisent et il est indu de conclure vers une tendance avec des résultats qui suivent un phénomène stochastique comme dans le cas suivant.

Par exemple, pour un taux de cisaillement de 900 s^{-1} , un écart-type de $\pm 76.23\text{ s}$ est obtenu, et pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} , un écart-type de $\pm 151.1\text{ s}$ est trouvé, ce qui permet de remarquer que les temps d'induction pour ces différents taux de cisaillement peuvent s'entrecroiser. Ainsi, l'effet du taux de cisaillement ne semble pas significatif sur le temps d'induction lors de la formation des hydrates. Le seul point qui ne croise pas les autres résultats est pour un taux de cisaillement de 700 s^{-1} , où l'écart-type est de 5.26 s pour ces quatre répétitions. Pour une solution constituée de 3% mol en THF, le temps d'induction demeure aléatoire et il s'avère indépendant du taux de cisaillement et ce, pour la majorité des résultats.

Tableau 4.8 – Temps d'induction moyen pour différents taux de cisaillement (3% mol THF)

Taux de cisaillement (s^{-1})	Temps d'induction moyen (s)	Écart-type (s)
50	66757	57578
100	313	151
150	80	98
300	239	174
500	243	217
700	15	5
900	106	76

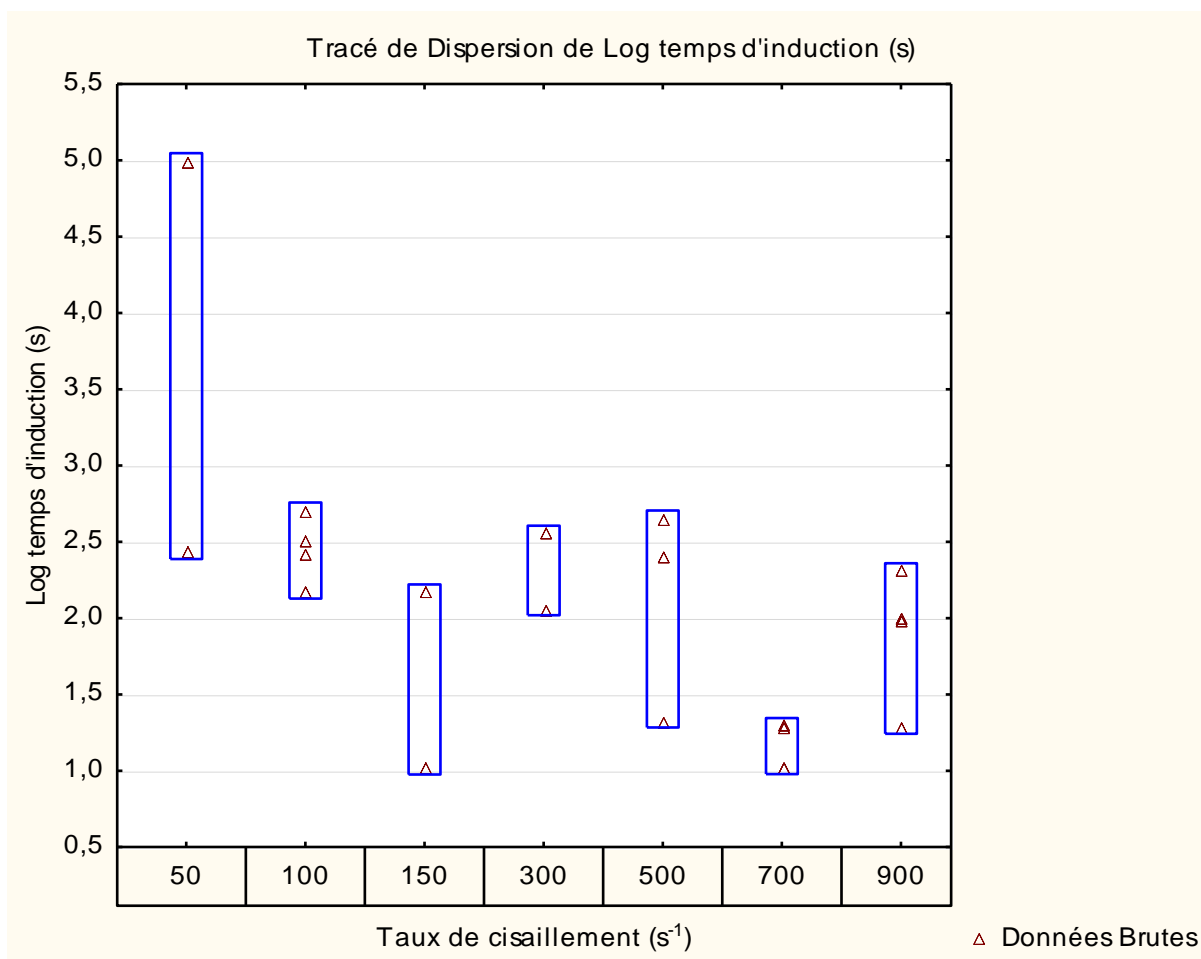


Figure 4.5 - Temps d'induction moyens avec l'écart-type de chacun des essais pour différents taux de cisaillement (3% mol THF)

Une analyse statistique des résultats vient consolider la conclusion portée sur l'observation graphique des résultats. L'ANOVA montre qu'il y a au moins une différence significative pour les différents taux de cisaillement contrairement à ce qu'on pouvait croire avec l'observation des résultats au niveau graphique. Un test de comparaison multiple, au

Tableau 4.10, montre que la seule différence significative provient de la comparaison entre un taux de cisaillement de 50s⁻¹ et 700s⁻¹. Sinon, aucune autre comparaison ne démontre une différence significative entre les résultats pour les différents taux de cisaillement. L'important est qu'il y ait une différence significative entre les divers taux de cisaillement, ce qui permet de conclure vers une tendance.

Tableau 4.9 - Analyse de variance du facteur taux de cisaillement pour une solution composée de 3% molaire en additif

Effet	Tests Univariés de Significativité pour Log temps d'induction Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	SC	Degr. de Liberté	MC	F	p
ord. origine	90,32972	1	90,32972	216,4285	0,000000
Taux de cisaillement (s)	10,00084	6	1,66681	3,9936	0,015378
Erreur	5,84310	14	0,41736		

Tableau 4.10 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de taux de cisaillement (Tukey HSD)

Cellule N°	Test HSD de Tukey ; variable Log temps d'induction (s) Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,41736, dl = 14,000							
	Taux de cisaillement (s)	{1} 3,7174	{2} 2,4560	{3} 1,5980	{4} 2,3125	{5} 2,1295	{6} 1,1631	{7} 1,8993
1	50		0,32848	0,06347	0,36572	0,17108	0,00630	0,06703
2	100	0,32848		0,72231	0,99996	0,99287	0,13685	0,87575
3	150	0,06347	0,72231		0,91610	0,96640	0,98366	0,99767
4	300	0,36572	0,99996	0,91610		0,99990	0,42631	0,98740
5	500	0,17108	0,99287	0,96640	0,99990		0,47816	0,99897
6	700	0,00630	0,13685	0,98366	0,42631	0,47816		0,67811
7	900	0,06703	0,87575	0,99767	0,98740	0,99897	0,67811	

Le profil de désirabilité élaboré pour faire ressortir les taux de cisaillement qui minimisent le temps d'induction est présenté à la Figure A. 3. Le profil montre une diminution du temps d'induction pour les vitesses de cisaillement plus grandes. L'optimisation du temps d'induction s'avère être bénéfique à fort taux de cisaillement d'après la tendance observée au Tableau 4.11. En raison du test d'analyse de variance qui dégage une différence significative quant aux multiples taux de cisaillement, il est possible de conclure qu'il y a une tendance. De plus, le profil de désirabilité montre une tendance favorable à la réduction du temps d'induction pour des conditions de cisaillement plus élevées.

Tableau 4.11 - Désirabilité pour l'optimisation du temps d'induction (minimiser) vs taux de cisaillement (concentration de la solution : 3% mol)

Taux de cisaillement (s^{-1})	Désirabilité
50	0,26
100	0,51
150	0,80
300	0,56
500	0,62
700	0,95
900	0,70

4.1.3 Effet de la concentration en additif sur le temps d'induction

Des essais à 1% mol en THF et 3% mol en THF ont été réalisés dans les sous-sections précédentes, et leurs effets sont analysés dans la présente section. L'analyse porte sur les résultats obtenus au Tableau A. 4, soit pour un taux de cisaillement constant de $100 s^{-1}$ et une température de $1^{\circ}C$. De plus, les résultats présentés au Tableau A. 4 en annexe, permettent d'observer l'effet de la concentration en additif sur la cinétique de formation des hydrates de CO_2 . Les résultats ont un effet marqué sur la période d'induction quant à la cristallisation des hydrates. Les temps d'induction pour une solution composée de 3% molaire en additif sont beaucoup plus faibles que pour celle qui en est composée de 1% molaire. La durée moyenne du processus d'induction est plus de 10 fois plus courte pour une concentration de 3% molaire en THF que pour la solution qu'y en contient 1% molaire, comme présenté au Tableau 4.12. Les résultats ont une plus faible dispersion pour la solution plus concentrée, avec un écart-type de 2 min 45 sec. Pour ces expériences, il est possible d'affirmer qu'il y a un effet significatif sur le phénomène de la nucléation, car les résultats, en dépit d'une grande variabilité pour une faible concentration en additif, ne semble pas pouvoir être égaux.

Tableau 4.12 – Temps moyens d'induction pour une température de $1^{\circ}C$ et un taux de cisaillement de $100 s^{-1}$ pour différentes concentration en additif

% mol THF	Temps d'inductions moyen (s)	Écart-type (s)	% différence entre les temps d'inductions moyens
1	4370	2591	-
3	305	166	-93 %

Une analyse statistique est effectuée pour vérifier si en effet, les résultats sont statistiquement significatifs. En effet, l'analyse de variance confirme qu'il n'y a pas égalité entre le temps moyen d'induction pour les deux modalités expérimentées. Cette dernière analyse vient corroborer les résultats obtenus au Tableau 4.12. Ainsi, une fonction de désirabilité est définie à l'aide du logiciel Statistica afin de repérer la concentration optimale qui réduit le temps d'induction du processus. Le profil de désirabilité souligne l'incidence favorable d'une concentration plus élevée en THF en solution afin d'optimiser le mécanisme de formation des hydrates. La désirabilité pour une concentration de 3% molaire est de 0.8046 et celle pour une concentration de 1% molaire est de 0.1797, tel que présenté au Tableau 4.13. Il faut recourir à une plus grande concentration en THF pour diminuer le temps d'induction. Ce phénomène par rapport à la concentration en additif a été observé dans la littérature, et il est expliqué dans la sous-section 1.2.2.1 du chapitre 1. Par ailleurs, comme mentionné dans la revue de littérature, la consommation en CO_2 se voit diminuée avec des solutions plus concentrées en additif, mais d'un point de vue thermodynamique, les conditions sont améliorées en abaissant les pressions d'opération, ainsi qu'en augmentant la rapidité du phénomène de cristallisation. L'effet de la consommation du gaz à capter n'a pas été investigué pour ce facteur. Par surcroît, avec un mécanisme de cristallisation plus rapide, la consommation du gaz à effet de serre débute plus rapidement de la sorte qu'un procédé en continue serait en mesure de stocker plus de gaz, qu'avec un procédé à faible concentration en additif qui met plus de temps à cristalliser. Le temps qui est utilisé à la cristallisation à faible concentration, sera utilisé pour capter le gaz pour des solutions avec une concentration plus élevée.

Tableau 4.13 – Désirabilité pour l'optimisation du temps d'induction (minimiser) vs le facteur de concentration en additif

Concentration THF (mol)	Désirabilité
1%	0,18
3%	0,80

Tableau 4.14 - Analyse de variance le facteur de concentration en additif

Effet	Résultats Univariés pour chaque variable Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	Degr. de Liberté	Log temps SC	Log temps MC	Log temps F	Log temps p
ord. origine	1	79,7647	79,7647	948,531	0,00000
Concentration THF	1	2,8696	2,8696	34,124	0,00063
Erreur	7	0,5886	0,0840		
Total	8	3,4582			

4.2 Cuve agitée

Deux parties sont abordées afin de caractériser l'effet de l'hydrodynamique sur le procédé de formation des hydrates de CO₂. Premièrement, une analyse sur les répercussions d'opérer à différentes vitesses de rotation sur la durée de l'étape d'induction est réalisée. Ensuite, l'incidence de la vitesse de rotation sur le taux de formation des hydrates est caractérisée. Dans cette partie, une source d'erreur majeure provient d'une fuite due à une mauvaise étanchéité de la cuve sous pression. Une composante essentielle qui permet d'avoir une étanchéité presque sans faille n'a pas été envoyée par le fournisseur lors de l'achat de l'équipement. Ce problème a été décelé après l'exécution des plans expérimentaux sur la cuve agitée. Les résultats ont été analysés en tenant compte de cette source d'erreur additionnelle.

4.2.1 Effet de la vitesse d'agitation sur le temps d'induction

Les résultats obtenus pour la cuve agitée sont comparables à ceux obtenus avec le rhéomètre en ce sens qu'il est difficile d'observer un effet clair de la vitesse de rotation sur le phénomène de cristallisation. Le Tableau 4.15 présente les temps d'induction moyens observés en cuve agitée et leur écart-type. Les résultats ne permettent pas de conclure que le phénomène de cristallisation soit basé sur un principe de causalité. L'effet observé de la vitesse d'agitation sur le temps de nucléation ne peut être prédite, car pour chacune des modalités, aucune tendance n'en ressort significativement. De plus, il ne semble pas y avoir une différence significative entre les temps d'induction moyens à l'égard de leurs variabilités, comme présenté à la Figure 4.6. En effet, la majorité des résultats ont une très grande variabilité et ne présente pas une tendance au niveau du temps d'induction avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

Tableau 4.15 – Résultats des temps d'induction moyens et de leurs écart-types, en fonction des différentes vitesses d'agitation

Vitesse de rotation (RPM)	N_{Re}	Temps d'induction moyen (s)	Écart-type (s)
150	13701	146	30
250	22835	302	448
350	31969	233	125
475	43387	398	279
600	54805	115	73

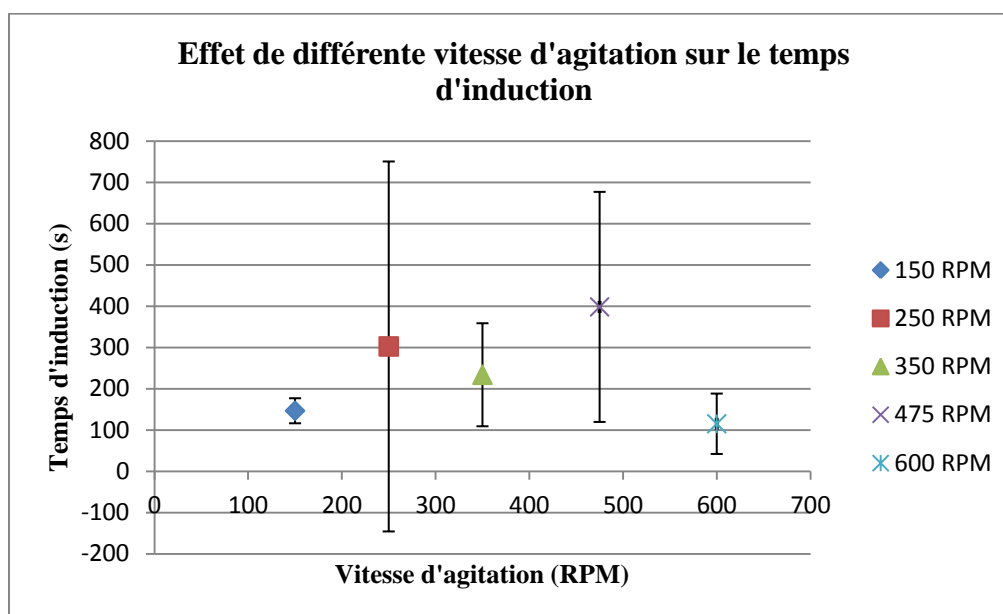


Figure 4.6 – Temps d'induction moyens et écart-types pour chacune de vitesses d'agitation expérimentées

Selon l'analyse de variance effectuée, la conclusion est qu'il n'y a pas de différence significative entre les moyennes des temps d'induction pour les différentes vitesses de rotation. Cette conclusion provient du fait que le "p-value" de 0.43, Tableau 4.16, est de loin supérieur au seuil de signification des variables qui est de 0.05. Une analyse comparative entre toutes les paires de modalités démontre qu'il n'y a réellement aucune différence significative entre les temps d'induction obtenus. Le profil de désirabilité, Figure A. 7, prouve qu'il n'y a pas de vitesses favorables à la diminution du temps d'induction. La désirabilité la plus élevée est obtenue pour une vitesse de 205 RPM, et elle est sous les 50% de désirabilité. Pour cette première partie, ni différence significative, ni tendance ne sont dégagées des résultats obtenus.

Tableau 4.16 - Analyse de variance du facteur vitesse de rotation sur les temps d'induction

Effet	Résultats Univariés pour chaque Variable Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	Degr. de Liberté	Log temps d'induction (s) SC	Log temps d'induction (s) MC	Log temps d'induction (s) F	Log temps d'induction (s) p
ord. origine	1	78,25432	78,25432	326,4795	0,000000
vitesse de rotatio	4	0,98287	0,24572	1,0251	0,430600
Erreur	13	3,11599	0,23969		
Total	17	4,09886			

4.2.2 Effet de la vitesse de rotation sur la consommation en CO₂ lors de la phase de croissance

Cette deuxième partie porte sur la consommation du CO₂ dans la cuve agitée pour différentes vitesses de rotation. Comme il a été expliqué au début de cette section, les fuites des gaz provenant de la mauvaise étanchéité de la cuve sont prises en compte dans les calculs du taux de formation. Deux manières de calculer le taux de formation ont été utilisées, 1) suivi du volume de gaz consommé avec le débitmètre pour une période de temps durant la phase de croissance. La méthode des trapèzes est utilisée pour trouver le volume de gaz consommé entre deux points d'acquisition. Le volume consommé permet alors d'obtenir le nombre de moles consommés entre deux points d'acquisition.

$$\Delta V_{b-a} = \frac{\Delta \dot{q}_{b-a} * \Delta t_{b-a}}{2} (\text{méthode des trapèze}) ; \Delta n_{b-a} = \frac{\Delta V_{b-a}}{V_m^{STP}}$$

$$-r_{\text{formation}} = \frac{\sum \Delta n_{b-a}}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Où :

Δn = Nombre de moles de gaz consommés

Δn_{b-a} = Nombre de moles de gaz consommés entre 2 points

$\Delta \dot{q}_{b-a}$ = Débit (L/min) entre 2 points

ΔV_{b-a} = Volume de CO₂ consommé entre 2 points

V_m^{STP} = Volume molaire condition de pression et température standard (22.4 L/mol)

2) La pression diminue au cours de la phase de croissance. L'acquisition de la pression dans la cuve permet d'utiliser la relation des gaz réels avec le facteur de compressibilité pour le calcul du taux de formation des hydrates. Le facteur de compressibilité est obtenu de la Figure B.1 présenté en annexe.

$$\Delta n = \frac{V}{R} * \left(\frac{P_f - P_i}{z_{moy} T_{moy}} \right)$$

$$-r_{formation} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Où :

Δn = Nombre de moles de gaz consommés

P = Pression

V = Volume de la cuve agitée

z = Facteur de compressibilité

T = Température

R = Constante des gaz parfait

Δt = Intervalle de temps pour la formation des hydrates

Les résultats de cette section proviennent de la première méthode, en revanche les mêmes conclusions sont notées pour la deuxième méthode de calcul.

L'effet de la vitesse de rotation sur le taux de formation ne suit pas un principe de causalité, mais il est plutôt de nature stochastique. Par conséquent, il n'y a pas de tendance dénotée du taux de formation par rapport aux différentes vitesses de rotation expérimentées. De plus, une faible vitesse d'agitation semble favoriser légèrement le taux de formation des hydrates, ce qui est contradictoire face aux tendances obtenues dans la littérature. Les taux de formation obtenus pour les différentes vitesses de rotation ne semblent pas distincts, et leurs moyennes respectives sont similaires. Le test ANOVA effectué sur le taux de formation des hydrates vient appuyer la conclusion apportée avec l'observation des résultats, soit qu'il n'y a pas de différence

significative pour les différentes vitesses de rotation. Aucune conclusion éloquente face à l'effet de l'hydrodynamique ne peut être prononcée.

Tableau 4.17 - Résultats des taux de formation moyens et de leurs écart-types, en fonction des différentes vitesses d'agitation

Vitesse de rotation (RPM)	Taux de formation moyen (mol/s*m ³)	Écart-type
150	0,114	0,006
250	0,079	0,016
350	0,076	0,01
475	0,094	0,024
600	0,094	0,023

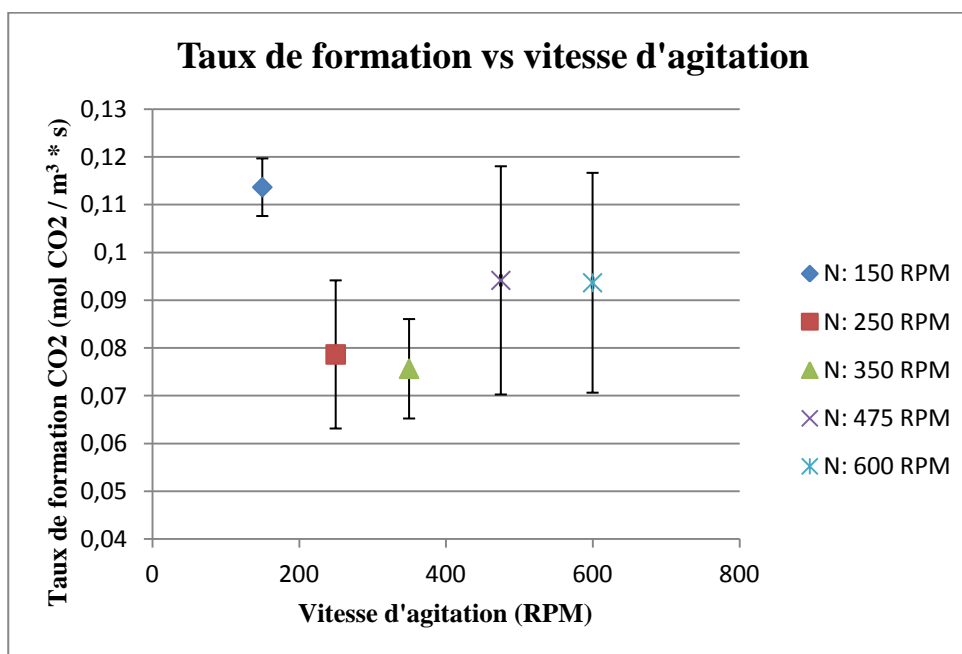


Tableau 4.18 - Analyse de variance du facteur vitesse de rotation sur le taux de formation des hydrates de CO₂

Effet	Résultats Univariés pour chaque Variable Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	Degr. de Liberté	Taux de formation SC	Taux de formation MC	Taux de formation F	Taux de formation p
ord. origine	1	0,13852	0,13852	384,661	0,00000
Vitesse de rotation	4	0,00277	0,00069	1,927	0,16575
Erreur	13	0,00468	0,00036		
Total	17	0,00745			

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Dans cette étude, une méthode utilisant des hydrates de gaz comme capteur de gaz à effet de serre, tel le CO_2 , a été examinée sous plusieurs aspects. Plus particulièrement, c'est l'effet de l'hydrodynamique sur le temps d'induction de la formation des hydrates de CO_2 qui est analysé de manière plus détaillée. En effet, l'objectif principal de ce mémoire est de vérifier l'impact de l'hydrodynamique sur le processus de cristallisation et de formation des hydrates de CO_2 . Deux bancs expérimentaux sont utilisés pour caractériser l'objectif principal, soit à l'aide d'un rhéomètre, à plus petite échelle et d'une cuve agitée à plus grande échelle.

Rhéomètre : effet sur le temps d'induction

Cette étude a permis de déceler une tendance de la diminution du temps d'induction en lien avec l'augmentation du taux de cisaillement, effectué à taux de cisaillement constant. En effet, à taux de cisaillement élevé le temps d'induction tend à diminuer, mais les résultats obtenus ont une très grande variabilité. Malgré le manque de répétitivité des résultats, l'hydrodynamique semble influencer positivement le processus de formation des hydrates de CO_2 . Un effet plus prononcé de l'hydrodynamique sur le temps d'induction a été observé avec à taux de cisaillement variable. En effet, une diminution considérable du temps d'induction a été observée lorsque l'on débute le processus à fort taux de cisaillement et qu'après un court laps de temps on le diminue drastiquement. De plus, ce type de conditions hydrodynamiques permet d'obtenir des résultats avec une grande reproductibilité. L'observation de ce phénomène diminue largement le temps pour la formation des hydrates de CO_2 .

Il serait intéressant de pousser l'étude de l'hydrodynamique avec taux de cisaillement variable avec un suivi de l'étape de croissance. Pour ce faire, il faudrait munir le rhéomètre d'un débitmètre à gaz pour suivre la consommation en CO_2 lors du processus. Dans notre cas, il était possible d'observer le temps de nucléation, mais aucun suivi de la consommation en CO_2 n'a été effectué. De plus, il serait intéressant d'ajouter un système de capture d'image microscopique, pour être en mesure de bien cibler l'apparition des premiers cristaux. Ce type de système pourrait confirmer que l'augmentation de la viscosité est bien due à l'apparition des premiers cristaux, et

il serait ainsi possible de mieux définir notre temps d'induction. La suite logique avec les résultats obtenus lors de la variation du taux de cisaillement, serait d'effectuer des essais sur un banc expérimental avec mélangeur statique.

Cuve agitée : Effet sur le temps d'induction et le taux de formation des hydrates de CO₂

L'incidence du facteur hydrodynamique est également élucidée à plus grande échelle. Contrairement aux résultats obtenus au rhéomètre, l'augmentation de vitesse de rotation dans la cuve agitée ne diminue pas le temps d'induction lors de la formation des cristaux. La même conclusion est portée à ce qui attrait aux taux de formation des hydrates, l'hydrodynamique ne l'influence en rien. En effet, les résultats au niveau des temps d'induction et des taux de formations son très variables, Par ailleurs, le montage expérimental est la raison directe de ces mauvais résultat. En effet, des fuites de gaz ont été observées sur cet équipement causées par la désintégration des joints d'étanchéités entourant l'arbre de rotation. Il serait intéressant de refaire ces tests avec un système étanche et ainsi faire ressortir l'impact de l'hydrodynamique sur le processus de formation des hydrates de CO₂. Il serait aussi pertinent d'expérimenter plusieurs types d'agitateur et de pointer les effets qu'ils peuvent avoir sur la formation d'hydrate de CO₂.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1900-2008," US-EPA, Ed. Washington, DC, 2010.
- [2] I. Czernichowski-Lauriol, A. Ehinger, and N. Thybaud, "Capter et stocker le CO₂ dans le sous-sol, une filière technologique pour lutter contre le changement climatique," in *Les enjeux des géosciences*, B. e. I. ADEME, Ed., 2007.
- [3] A. Thiam, F. Chauvy, R. Huygue, and J. M. Herri, "Captage du CO₂ par formation d'hydrates de gaz : aspects thermodynamiques et cinétiques," in *Des réponses industrielles pour une société en mutation*. vol. 96, S. F. d. G. d. Procédés, Ed. Saint-Étienne, France, 2007.
- [4] A. A. Olajire, "CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review," *Energy*, vol. 35, pp. 2610-2628, 2010.
- [5] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *International Journal Of Greenhouse Gas Control*, 2008.
- [6] D. Gielen and J. Podkanski, "Prospects For CO₂ Capture And Storage," I. e. agency, Ed. Paris: OECD/EIA, 2004, p. 244.
- [7] E. D. Sloan and C. A. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases*, 3rd ed.: Taylor & Francis group, 2008.
- [8] Y. F. Makogon, *Hydrates of natural gas*. Tulsa, OK: Penn Well Books, 1981.
- [9] P. Englezos, "Clathrate hydrates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 1251-1274, 1993.
- [10] M.-K. Chun and H. Lee, "Kinetics of formation of carbon dioxide clathrate hydrates," *Korean Journal of Chem. Eng.*, vol. 13, pp. 620-626, 1996.
- [11] T. Ding, "GAs hydrates to capture and sequester CO₂," in *Chemical engineering*. vol. Master of science U.S.A.: MIssissippi State University, 2004, p. 135.
- [12] P. Servio, "Kinetic, equilibrium and morphology studies of hydrate forming systems," in *Chemical engineering*. vol. Doctor in philosophy: The university of british columbia, 2002, p. 139.
- [13] C. P. Ribeiro Jr. and P. L. C. Lage, "Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 2007-2034, 2008.
- [14] C. A. Koh, A. K. Sum, and E. D. Sloan, "Gas hydrates: Unlocking the energy from icy gages," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 2009.
- [15] A. Yamasaki, H. Teng, M. Wakatsuki, Y. Yanagisawa, and K. Yamada, "CO₂ Hydrate Formation in Various Hydrodynamic Conditions," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 912, pp. 235-245, 2000.
- [16] E. D. Sloan and F. Fleyfel, "A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice," *AIChE Journal*, vol. 37, pp. 1281-1292, 1991.

- [17] V. Natarajan, P. R. Bishnoi, and N. Kalogerakis, "Induction phenomena in gas hydrate nucleation," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp. 2075-2087, 1994.
- [18] I. L. Moudrakovski, A. A. Sanchez, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, "Nucleation and Growth of Hydrates on Ice Surfaces: New Insights from ^{129}Xe NMR Experiments with Hyperpolarized Xenon," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 12338-12347, 2001.
- [19] N. H. Duc, F. Chauvy, and J.-M. Herri, "CO₂ capture by hydrate crystallization - A potential solution for gas emission of steelmaking industry," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, pp. 1313-1322, 2007.
- [20] D.-L. Zhong, D.-P. Liu, Z.-M. Wu, and L. Zhang, "NATURAL GAS HYDRATE FORMATION AND GROWTH ON SUSPENDED WATER DROPLET," in *6th International Conference on Gas Hydrates* Vancouver, Canada, 2008.
- [21] Y.-T. Seo, I. L. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, J.-w. Lee, and H. Lee, "Efficient Recovery of CO₂ from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels," *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp. 2315-2319, 2005.
- [22] A. Adeyemo, R. Kumar, P. Linga, J. Ripmeester, and P. Englezos, "Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 478-485.
- [23] S.-P. Kang and J.-W. Lee, "Kinetic behaviors of CO₂ hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 1840-1845, 2010.
- [24] G. Li, D. Liu, Y. Xie, and Y. Xiao, "Study on Effect Factors for CO₂ Hydrate Rapid Formation in a Water-Spraying Apparatus," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 4590-4597, 2010.
- [25] E. D. Sloan, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates," *Nature*, vol. 426, pp. 353-359, 20 novembre 2003 2003.
- [26] C. A. Koh, "Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates," *Chemical Society Reviews*, vol. 31, pp. 157-167, 2002.
- [27] K. M. Richard and G. A. Jeffrey, *Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate* vol. 42: AIP, 1965.
- [28] S. Circone, L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, B. C. Chakoumakos, C. J. Rawn, A. J. Rondinone, and Y. Ishii, "CO₂ Hydrate: Synthesis, Composition, Structure, Dissociation Behavior, and a Comparison to Structure I CH₄ Hydrate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 5529-5539, 2003.
- [29] J. J. Carroll, *Natural gas hydrates: A guide for Engineers*. Amsterdam, 2003.
- [30] A. A. Khokhar, J. S. Gudmundsson, and E. D. Sloan, "Gas storage in structure H hydrates," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 150-151, pp. 383-392, 1998.
- [31] P. Linga, "Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas (Post-Combustion Capture) via Gas Hydrate Crystallization " in *Chemical and Biological Engineering*. vol. Doctor in philosophy Vancouver, B.C.: University of British Columbia, 2009, p. 182.

- [32] S. P. Kang, H. Lee, and B. J. Ryu, "Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide + nitrogen), and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran)," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 33, pp. 513-521, 2001.
- [33] W. J. North, V. R. Blackwell, and J. J. Morgan, "Studies of CO₂ hydrate formation and dissolution," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 676-681, 1998.
- [34] S. Hashemi, A. Macchi, S. Bergeron, and P. Servio, "Prediction of methane and carbon dioxide solubility in water in the presence of hydrate," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 246, pp. 131-136, 2006.
- [35] P. Servio and P. Englezos, "Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 190, pp. 127-134, 2001.
- [36] Y. P. Handa, "Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 2652-2657, 1990.
- [37] S. Hashemi, A. Macchi, and P. Servio, "Gas Hydrate Growth Model in a Semibatch Stirred Tank Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 5907-5912, 2007.
- [38] A. Delahaye, L. Fournaison, S. Marinhas, I. Chatti, J.-P. Petitet, D. Dalmazzone, and W. Flirst, "Effet of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 391-397, 2006.
- [39] M. C. Martinez, D. Dalmazzone, W. Fürst, A. Delahaye, and L. Fournaison, "Thermodynamic properties of THF+CO₂ hydrates in relation with refrigeration applications," *AIChE Journal* vol. 54, pp. 1088-1095, 2008.
- [40] Y.-T. Seo and H. Lee, "Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates as Revealed by X-ray Diffraction and ¹³C NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 530-534, 2004.
- [41] Y. Seo, S.-P. Kang, S. Lee, and H. Lee, "Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, pp. 2833-2837, 2008.
- [42] S. P. Kang, H. Lee, C. S. Lee, and W. M. Sung, "Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 185, pp. 101-109, 2001.
- [43] P. Linga, R. Kumar, and P. Englezos, "Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 4268-4276, 2007.
- [44] A. Adeyemo, R. Kumar, P. Linga, J. Ripmeester, and P. Englezos, "Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 478-485, 2010.
- [45] H. J. Lee, J. D. Lee, P. Linga, P. Englezos, Y. S. Kim, M. S. Lee, and Y. D. Kim, "Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide," *Energy*, vol. 35, pp. 2729-2733, 2010.

- [46] X.-S. Li, C.-G. Xu, Z.-Y. Chen, and H.-J. Wu, "Tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate process for post-combustion capture of carbon dioxide in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride," *Energy*, vol. 35, pp. 3902-3908, 2010.
- [47] A. Rahman and F. H. Stillinger, "Hydrogen-bond patterns in liquid water," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 95, pp. 7943-7948, 1973.
- [48] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, and K. Refson, "Effect of H-bond topology on the lifetimes of cagelike water clusters immersed in liquid water and the probability distribution of these lifetimes: Implications for hydrate nucleation mechanisms," *Chemical Physics Letters*, vol. 413, pp. 415-419, 2005.
- [49] P. R. Bishnoi and V. Natarajan, "Formation and decomposition of gas hydrates," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 117, pp. 168-177, 1996.
- [50] J. W. Mullin, *Crystallization*. Oxford, U.K., 1993.
- [51] Y. H. Mori and T. Mochizuki, "Modeling of Simultaneous Heat and Mass Transfer to/from and across a Hydrate Film," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 912, pp. 633-641, 2000.
- [52] D. Kashchiev and A. Firoozabadi, "Nucleation of gas hydrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 243, pp. 476-489, 2002.
- [53] J. P. Long and E. D. Sloan, "Hydrates in the ocean and evidence for the location of hydrate formation," *International Journal of Thermophysics*, vol. 17, pp. 1-13, 1996.
- [54] S. Takeya, A. Hori, T. Hondoh, and T. Uchida, "Freezing-Memory Effect of Water on Nucleation of CO₂ Hydrate Crystals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 4164-4168, 2000.
- [55] J. D. Lee, M. Song, R. Susilo, and P. Englezos, "Dynamics of Methane-Propane Clathrate Hydrate Crystal Growth from Liquid Water with or without the Presence of n-Heptane," *Crystal Growth & Design*, vol. 6, pp. 1428-1439, 2006.
- [56] P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai, and P. R. Bishnoi, "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates," *Chemical Engineering Science*, vol. 42, pp. 2647-2658, 1987.
- [57] R. M. Barrer and D. J. Ruzicka, "Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4.-Kinetics of formation of clathrate phases," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 58, pp. 2262-2271, 1962.
- [58] B. B. Maini and P. R. Bishnoi, "Experimental investigation of hydrate formation behaviour of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment," *Chemical Engineering Science*, vol. 36, pp. 183-189, 1981.
- [59] P. J. Rensing, M. W. Liberatore, C. A. Koh, and E. D. Sloan, "Rheological investigation of hydrate slurries," in *Proceedings of the 6th international conference on gas hydrates (ICGH 2008)* Vancouver, B.B., 2008.
- [60] J. M. Herri, J. S. Pic, F. Gruy, and M. Cournil, "Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing," *AIChE Journal*, vol. 45, pp. 590-602, 1999.

- [61] F. Chinesta, E. Cueto, and J.-M. Haudin, "Flow-Induced Crystallization in Polymer Processing Advances in Material Forming," Springer Paris, 2007, pp. 23-35.
- [62] S. Butler, "The shear induced disordering transition in a colloidal crystal: Nonequilibrium Brownian dynamic simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, p. 4653, 1995.
- [63] L. Balzano, S. Rastogi, and G. W. M. Peters, "Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 2088-2092, 2009.
- [64] J. Möller, I. Gutzow, and K. I. Jacob, "Kinetic enhancement of nucleation by flow," *Phase Transitions*, vol. 70, pp. 161-182, 2011/09/16 1999.
- [65] Y. F. Makogon, *Hydrates of hydrocarbons*. Tulsa, OK, 1997.
- [66] P. Skovborg and P. Rasmussen, "A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp. 1131-1143, 1994.
- [67] S. Bergeron and P. Servio, "Reaction rate constant of CO₂ hydrate formation and verification of old premises pertaining to hydrate growth kinetics," *AIChE Journal*, vol. 54, pp. 2964-2970, 2008.
- [68] E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, and S. M. Kresta, "Handbook of Industrial Mixing - Science and Practice," John Wiley & Sons, 2004.
- [69] M. Sugaya and Y. H. Mori, "Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and fluorocarbon in liquid or vapor state," *Chemical Engineering Science*, pp. 3505-3517, 1996.
- [70] J. Garside, "The concept of effectiveness factors in crystal growth," *Chemical Engineering Science*, vol. 26, pp. 1425-1431, 1971.
- [71] R. Ohmura, T. Uchida, S. Takeya, J. Nagao, H. Minagawa, T. Ebinuma, and H. Narita, "Clathrate hydrate formation in (methane+water+methylcyclohexanone) systems: the first phase equilibrium data " *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 35, pp. 2045-2054, 2003.
- [72] A. Vysniauskas and P. R. Bishnoi, "Kinetics study of methane hydrate formation," *Chemical Engineering Science*, vol. 38, pp. 1061-1072, 1983.
- [73] W. M. Lai, D. Rubin, and E. Krempf, "Introduction to Continuum Mechanics (4th Edition)," Elsevier.
- [74] I. Urieli, "Lee-Kesler Simple Fluid Compressibility Factor," in *Engineering Thermodynamics - A Graphical Approach*, 2011.

ANNEXE A - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Tableau A. 1 - Effet de la température et de la pression sur le temps d'induction

# Exp	Température (°C)	Pression (bar)	Taux de cisaillement (s-1)	Concentration THF (% mol)	Résultats (temps d'induction (s))
1	4	10	100	1	-
2	4	10	100	1	-
3	4	10	100	1	-
4	4	10	100	1	-
5	4	20	100	1	-
6	4	20	100	1	21270
7	4	20	100	1	7760
8	4	20	100	1	6147
9	4	20	100	1	7857
10	4	30	100	1	1927
11	4	30	100	1	5100
12	1	20	100	1	1707
13	1	20	100	1	1771
14	1	20	100	1	7458
15	1	20	100	1	1470
16	1	20	100	1	4621
17	1	20	100	1	5620
18	7	20	100	1	-
19	7	20	100	1	44109,6
20	7	20	100	1	33580,7
21	7	20	100	1	43630

Tableau A. 2 – Résultats expérimentaux pour une solution de 1% molaire dans le rhéomètre

4°C et 1% mol		
Taux de cisaillement (s-1)	Temps d'induction moyen (s)	Écart-type (s)
50	10073,56667	2291,926605
150	10093,14667	4629,997278
100	10349,552	6174,679394
300	3753,28	1233,081089

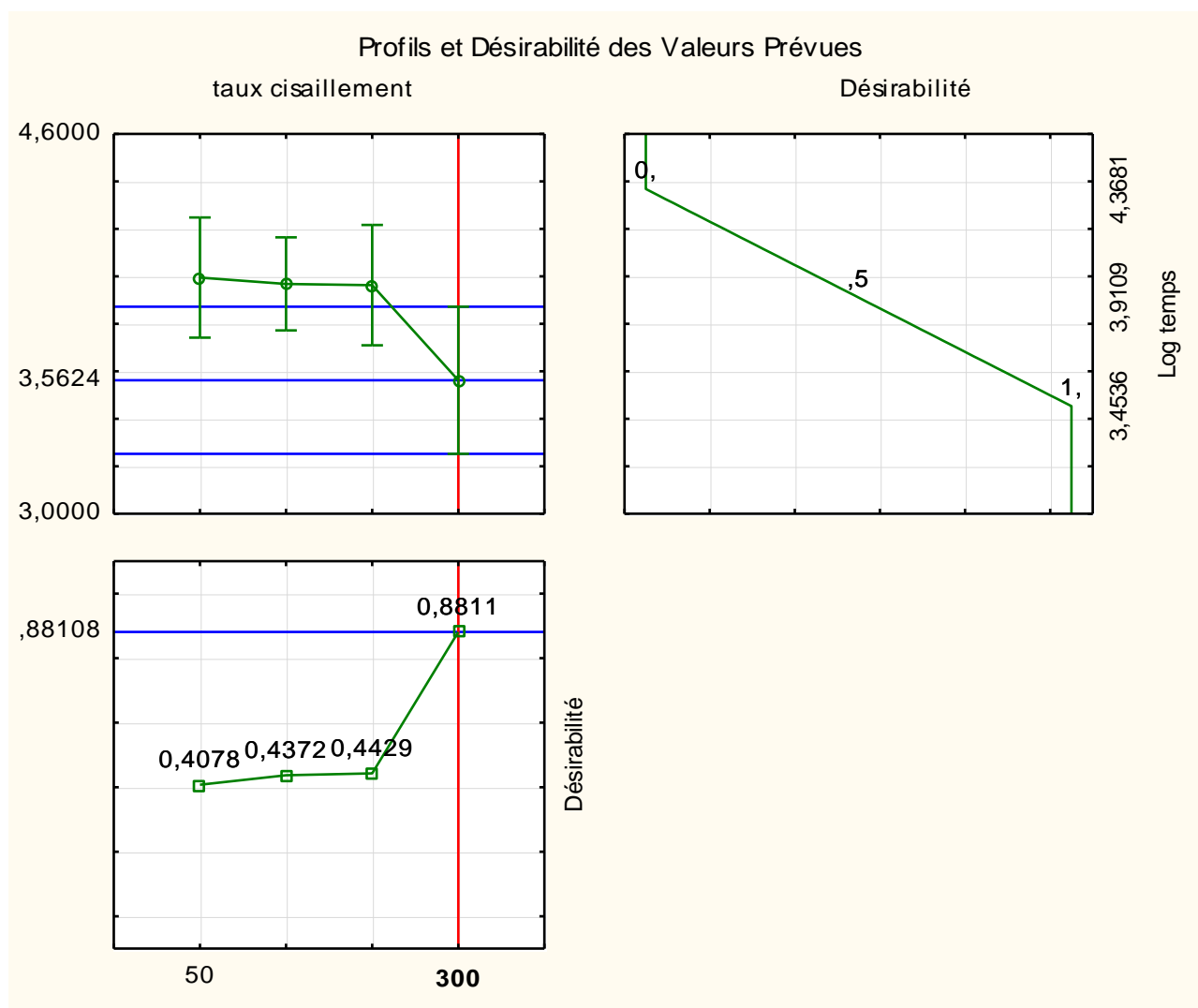


Figure A. 1 – Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs le taux de cisaillement pour une concentration de 1% mol en THF

Tableau A. 3- Résultats expérimentaux pour une solution de 3% molaire dans le rhéomètre

1°C et 3% mol		
Taux de cisaillement (s-1)	Temps d'induction moyen (s)	Écart-type (s)
50	272,13	0
100	313,4775	151,0993564
150	79,77	97,90600492
300	239,25	173,5947148

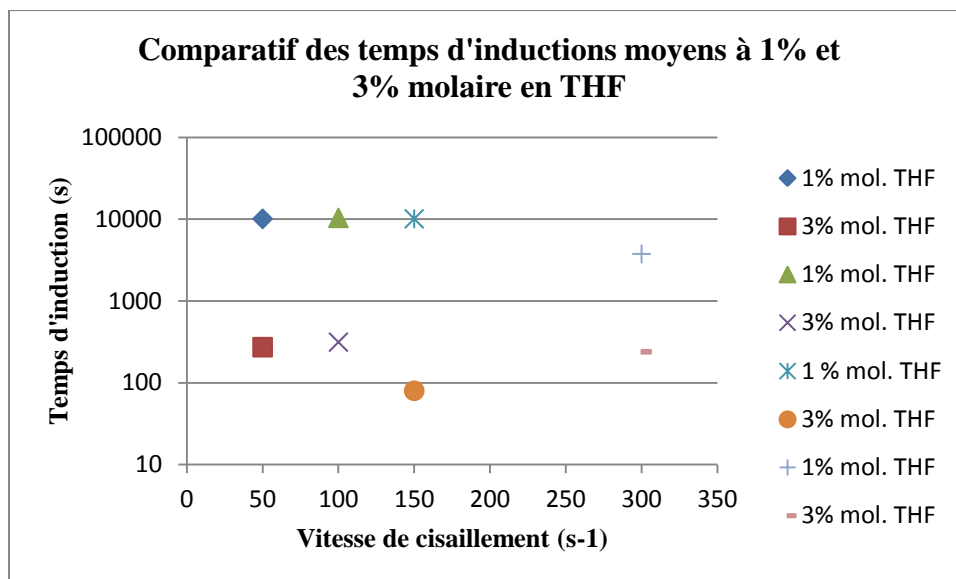


Figure A. 2 – Résultats des temps d'induction à 1% et 3% molaire en THF pour différentes conditions expérimentales (rhéomètre)

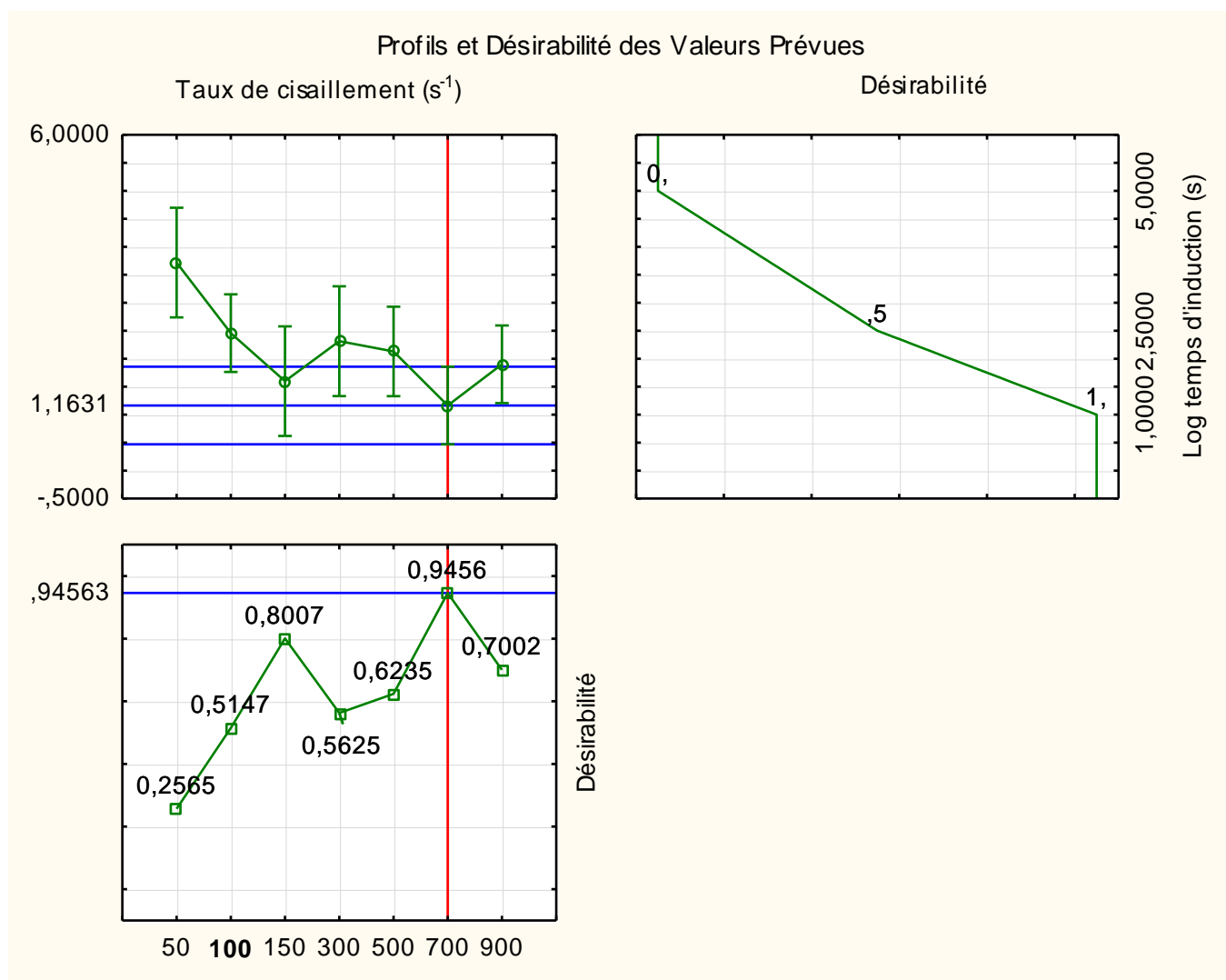


Figure A. 3 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la vitesse de cisaillement (3% molaire THF)

Tableau A. 4 - Résultats des temps de nucléation pour différentes concentrations à taux de cisaillement constant

Température ($^{\circ}C$)	Pression (bar)	Taux de cisaillement (s^{-1})	Conc. THF (% mol)	Résultats (temps d'induction (s))
1	20	100	1	1707
1	20	100	1	1771
1	20	100	1	7458
1	20	100	1	4714

1	20	100	1	6200
1	20	100	3	269
1	20	100	3	518
1	20	100	3	317
1	20	100	3	116

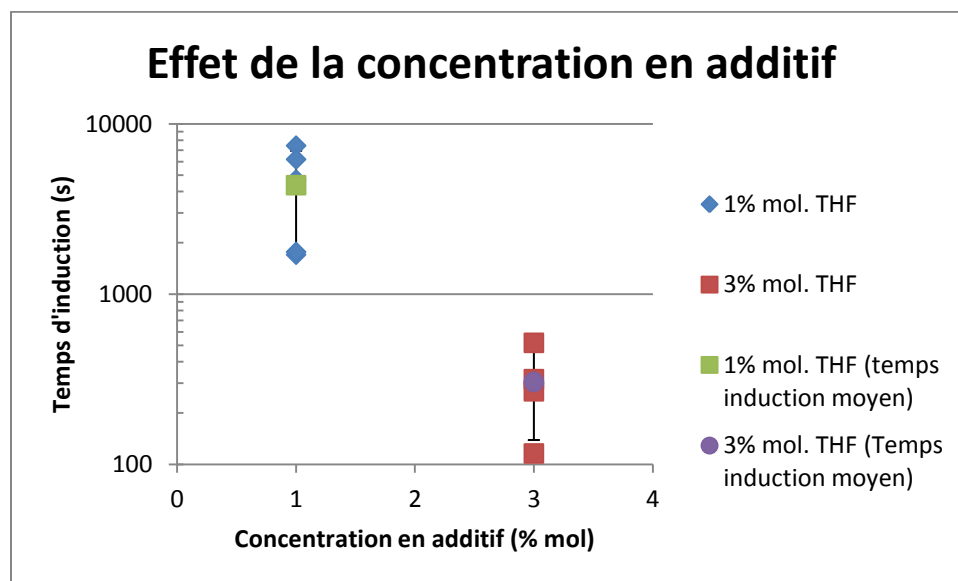


Figure A. 4 - Effet de la concentration en THF sur le temps d'induction, pour un taux de cisaillement constant de 100s^{-1} , 1°C et 20 bars

Tableau A. 5 - Test de comparaison des modalités pour le facteur concentration en additif à 2 modalités (Tukey HSD)

Test HSD de Tukey ; variable Log temps d'induction (s) Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,08409, dl = 7,0000			
Cellule N°	Concentration TH	{1} 3,5638	{2} 2,4274
1	1		0,000830
2	3	0,000830	

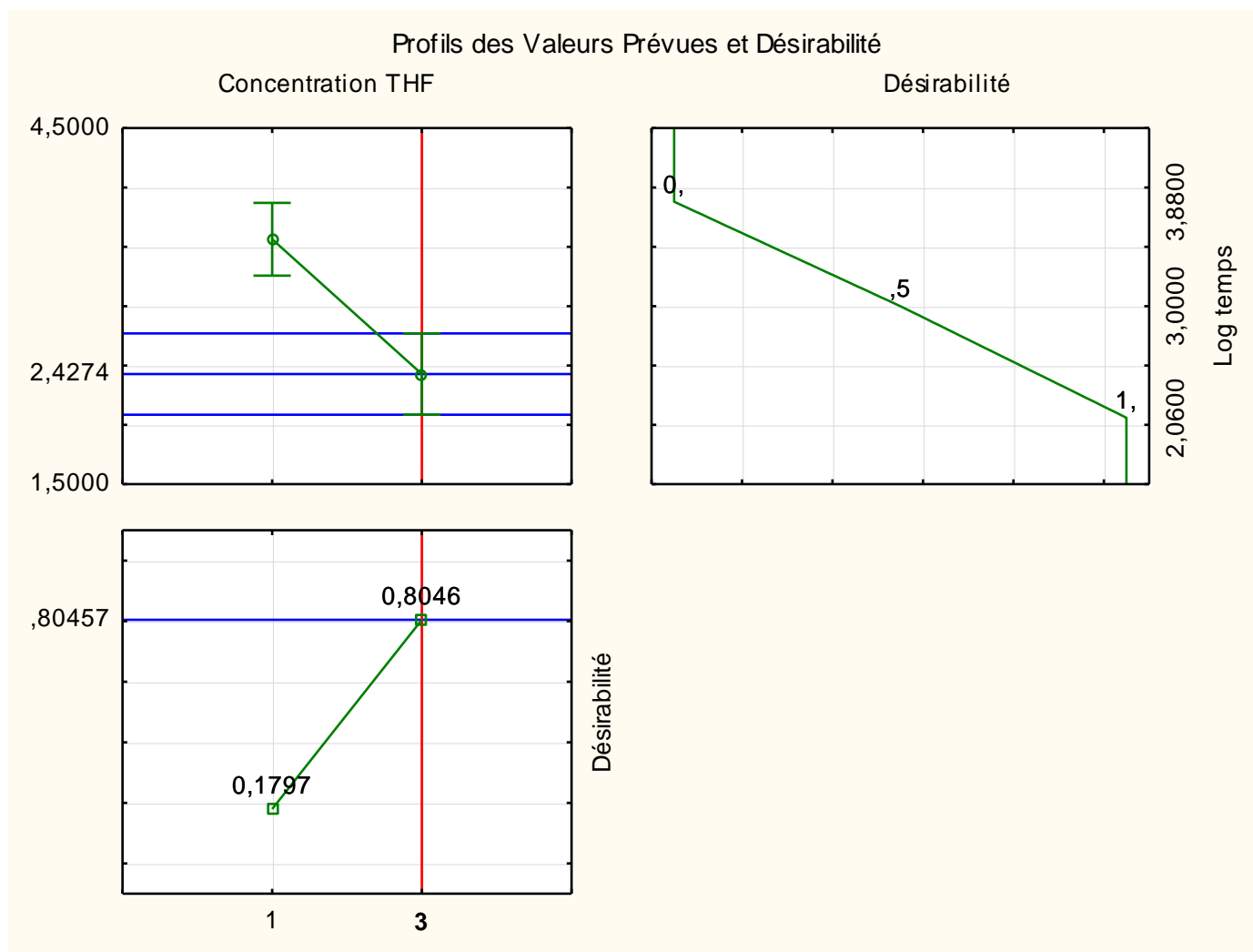


Figure A. 5 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la concentration en additif en solution

Tableau A. 6 - Analyse de variance du facteur taux de cisaillement variable (fort taux de cisaillement vers faible taux de cisaillement)

Effet	Résultats Univariés pour chaque Variable Paramétrisation sigma-restreinte Décomposition efficace de l'hypothèse				
	Degr. de Liberté	Log temps SC	Log temps MC	Log temps F	Log temps p
ord. origine	1	199,6824	199,6824	2296,107	0,000000
temps fort taux de cisaillement	4	3,0444	0,7611	8,752	0,001178
Erreur	13	1,1306	0,0870		
Total	17	4,1749			

Tableau A. 7 - Test de comparaison des modalités pour le facteur variation du taux de cisaillement (Tukey HSD)

Cellule N°	temps fort taux de cisaillement	Test HSD de Tukey ; variable Log temps d'induction Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,08697, dl = 13,000				
		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	1	3,9898	3,8324	3,0559	3,1698	2,9680
2	5	0,962895	0,962895	0,013664	0,020898	0,003015
3	10	0,013664	0,043792	0,043792	0,071772	0,010760
4	20	0,020898	0,071772	0,985385	0,985385	0,993508
5	30	0,003015	0,010760	0,993508	0,841904	0,841904

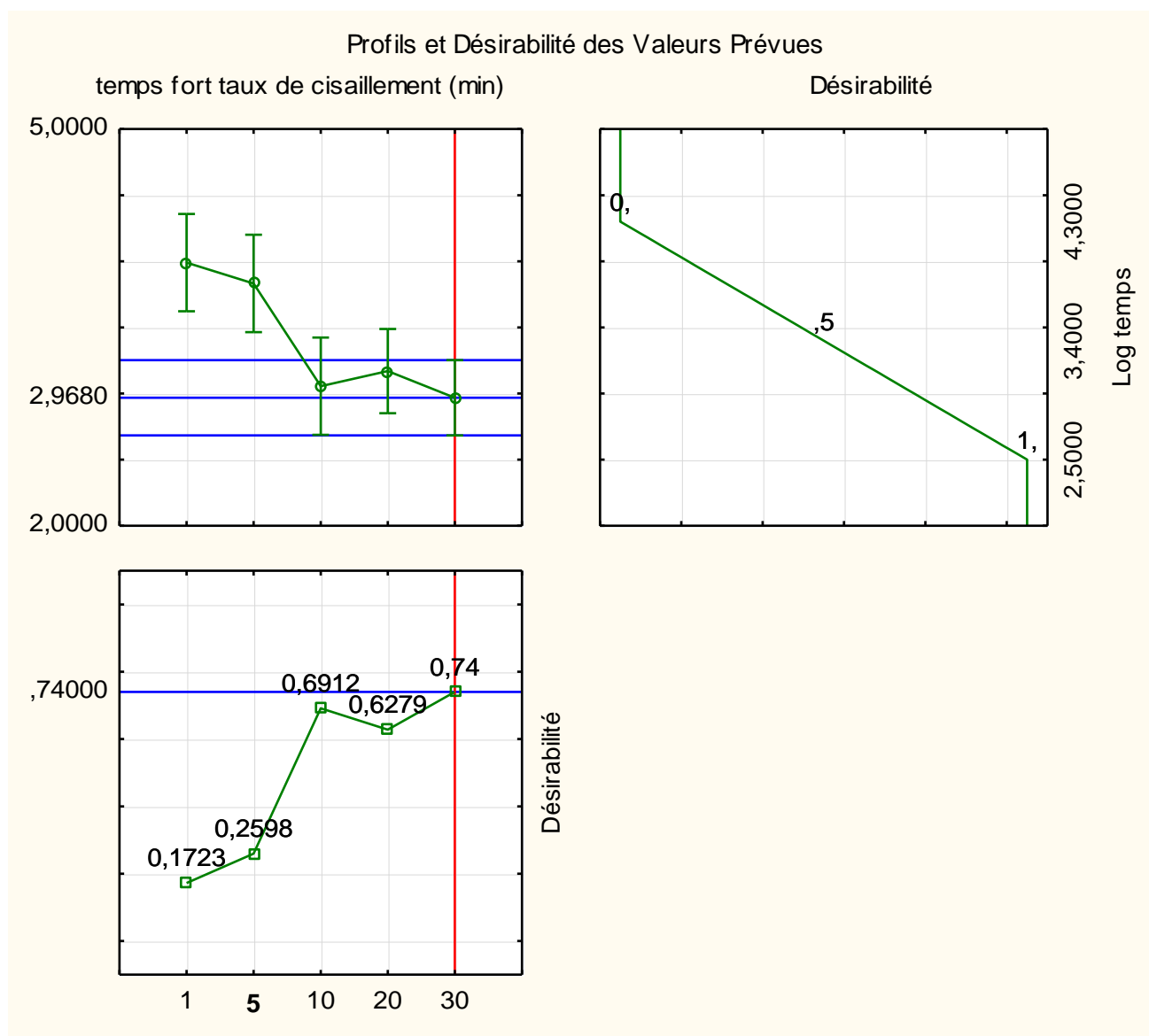


Figure A. 6 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la variation du taux de cisaillement (900s^{-1} vers 100s^{-1})

Tableau A. 8 – Résultats sur l'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de formation des hydrates (cuve agitée)

Exp.	Température (°C)	Pression (Bar)	Vitesse de rotation (RPM)	Temps d'induction (s-1)
1	1	20	150	169,51
2	1	20	150	111,86
3	1	20	150	157,01
4	1	20	250	817,71

5	1	20	250	8
6	1	20	250	80
7	1	20	350	337,61
8	1	20	350	267,45
9	1	20	350	95,09
10	1	20	475	162,3
11	1	20	475	106,9
12	1	20	475	543,3
13	1	20	475	832
14	1	20	475	235
15	1	20	475	507
16	1	20	600	138,59
17	1	20	600	172,81
18	1	20	600	32,5

Tableau A. 9 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de vitesse de rotation sur la cuve agitée (Tukey HSD)

Cellule N°	Test HSD de Tukey ; variable Log temps d'induction Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc Erreur : MC Inter = ,23969, dl = 13,000					
	vitesse de rotation (RPM)	{1} 2,1579	{2} 1,9063	{3} 2,3113	{4} 2,4951	{5} 1,9637
1	150		0,96754	0,99487	0,86218	0,98740
2	250	0,96754		0,84495	0,46629	0,99989
3	350	0,99487	0,84495		0,98247	0,90312
4	475	0,86218	0,46629	0,98247		0,55978
5	600	0,98740	0,99989	0,90312	0,55978	

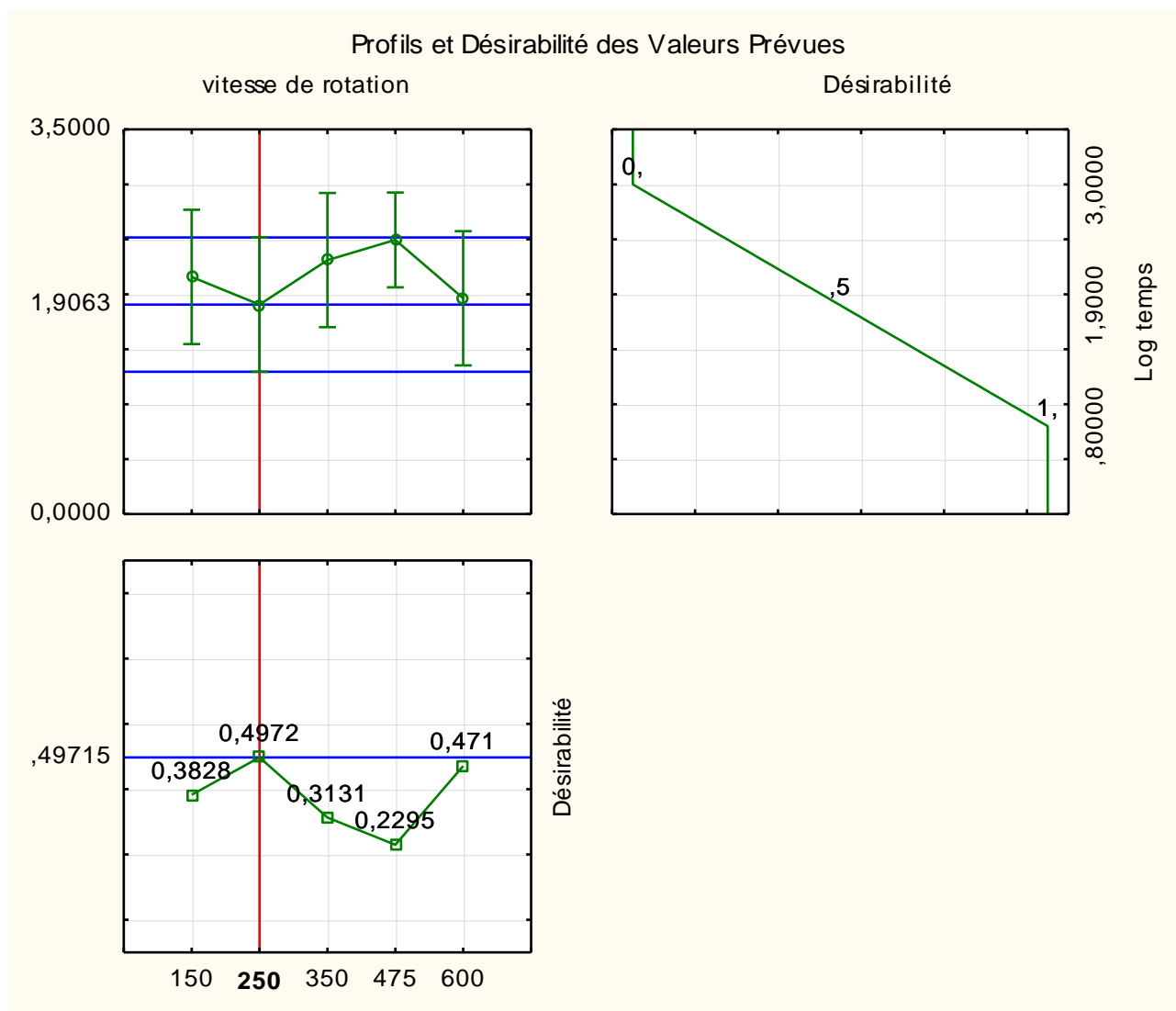


Figure A. 7 - Profil de désirabilité sur le temps d'induction vs la vitesse de rotation dans la cuve agitée

Tableau A. 10 – Taux de formation des hydrates de CO₂ par rapport aux différentes vitesses de rotation

Vitesse de rotation (RPM)	Taux de formation (mol/s*m ³)					
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6
150	0,113	0,12	0,108	-	-	-
250	0,063	0,094	0,079	-	-	-
350	0,064	0,084	0,079	-	-	-
475	0,068	0,08	0,138	0,089	0,092	0,098
600	0,093	0,071	0,117	-	-	-

Tableau A. 11 - Test de comparaison des modalités pour le facteur de vitesse de rotation sur le taux de formation (Tukey HSD)

Test HSD de Tukey ; variable Taux de formation						
Probabilités Approximatives des Tests Post Hoc						
Erreur : MC Inter = ,00036, dl = 13,000						
Cellule N°	Vitesse de rotation (RPM)	{1} ,11367	{2} ,07867	{3} ,07567	{4} ,09417	{5} ,09367
1	150		0,219105	0,162247	0,607246	0,701165
2	250	0,219105		0,999667	0,775467	0,864663
3	350	0,162247	0,999667		0,650652	0,772007
4	475	0,607246	0,775467	0,650652		1,000000
5	600	0,701165	0,864663	0,772007	1,000000	

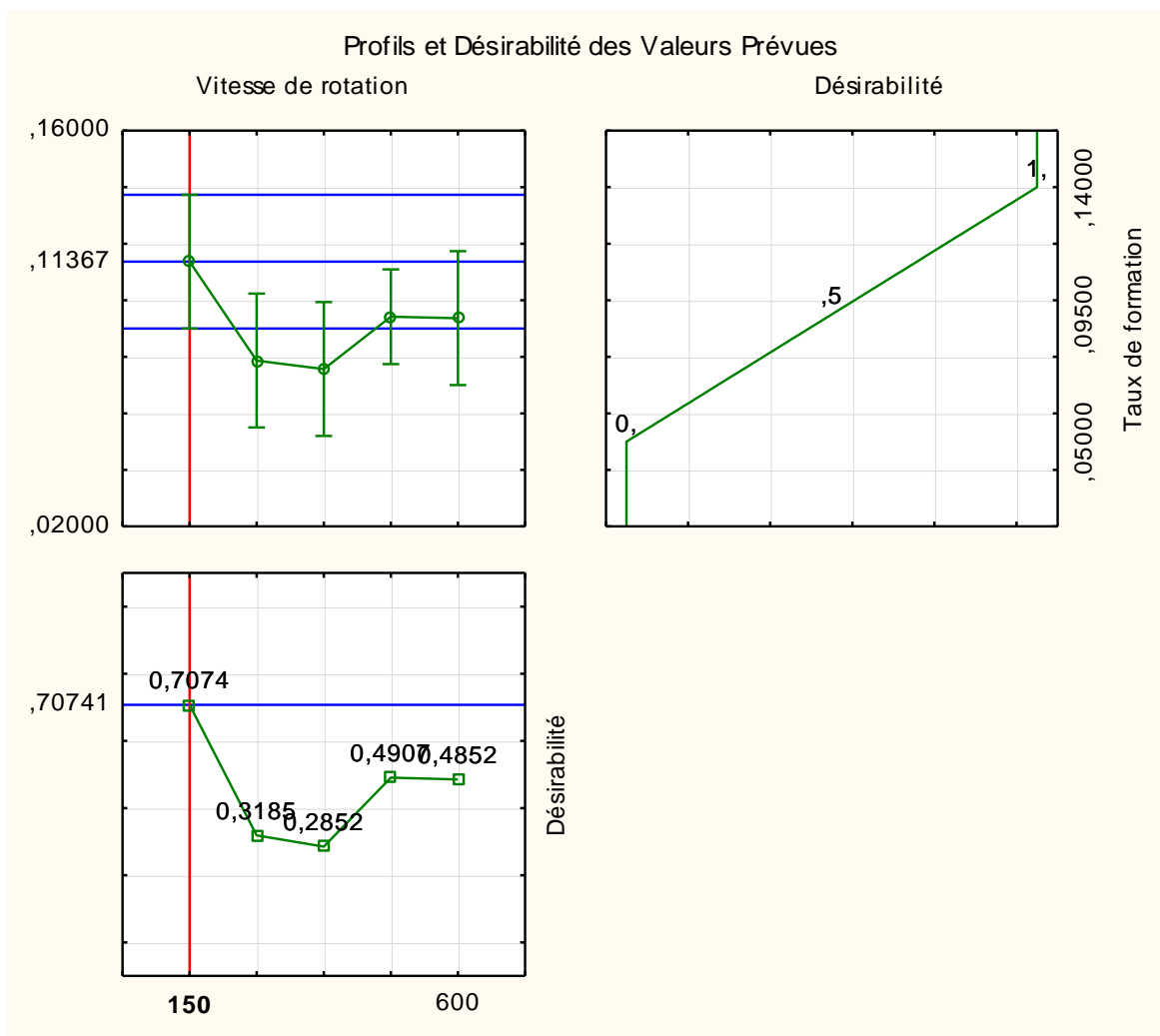


Figure A. 8 - Profil de désirabilité sur le taux de formation vs la vitesse de rotation dans la cuve agitée

ANNEXE B - CALCUL TAUX DE FORMATION DU CO₂

Graphique pour facteur de compressibilité :

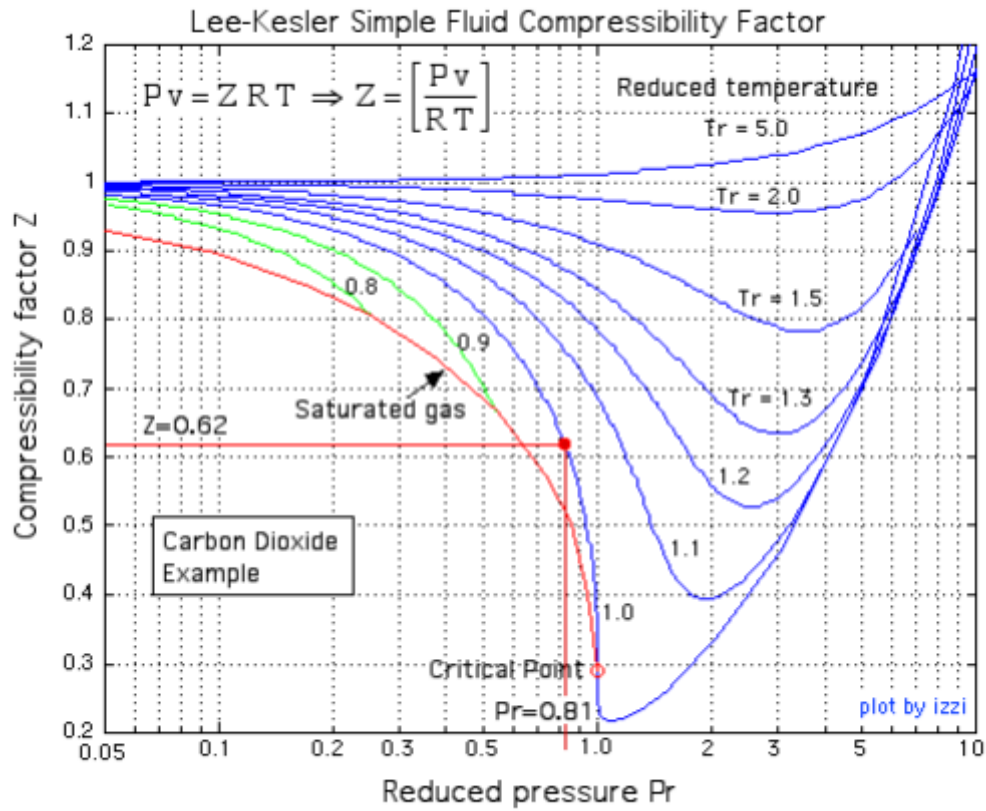


Figure B. 1 – Graphique de facteur de compressibilité en fonction de la pression réduite (P_r) et de la température réduite (T_r) [74]

Le calcul du taux de formation dans la cuve s'effectue comme suit avec la pression :

$$\Delta n = \frac{V}{R} * \left(\frac{P_f - P_i}{z_{moy} T_{moy}} \right)$$

$$-r_{formation} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Le calcul du taux de formation avec le débitmètre :

$$\Delta V_{b-a} = \frac{\Delta \dot{q}_{b-a} * \Delta t_{b-a}}{2} \text{ (méthode des trapèze) ; } \Delta n_{b-a} = \frac{\Delta V_{b-a}}{V_m^{STP}}$$

$$-r_{formation} = \frac{\sum \Delta n_{b-a}}{\Delta t}$$

Où :

Δn = Nombre de moles de gaz consommés

Δn_{b-a} = Nombre de moles de gaz consommés entre 2 points

$\Delta \dot{q}_{b-a}$ = Débit (L/min) entre 2 points

ΔV_{b-a} = Volume de CO₂ consommé entre 2 points

V_m^{STP} = Volume molaire condition de pression et température standard (22.4 L/mol)

P = Pression

V = Volume de la cuve agitée

z = Facteur de compressibilité

T = Température

R = Constante des gaz parfait

Δt = Intervalle de temps pour la formation des hydrates

ANNEXE C - MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

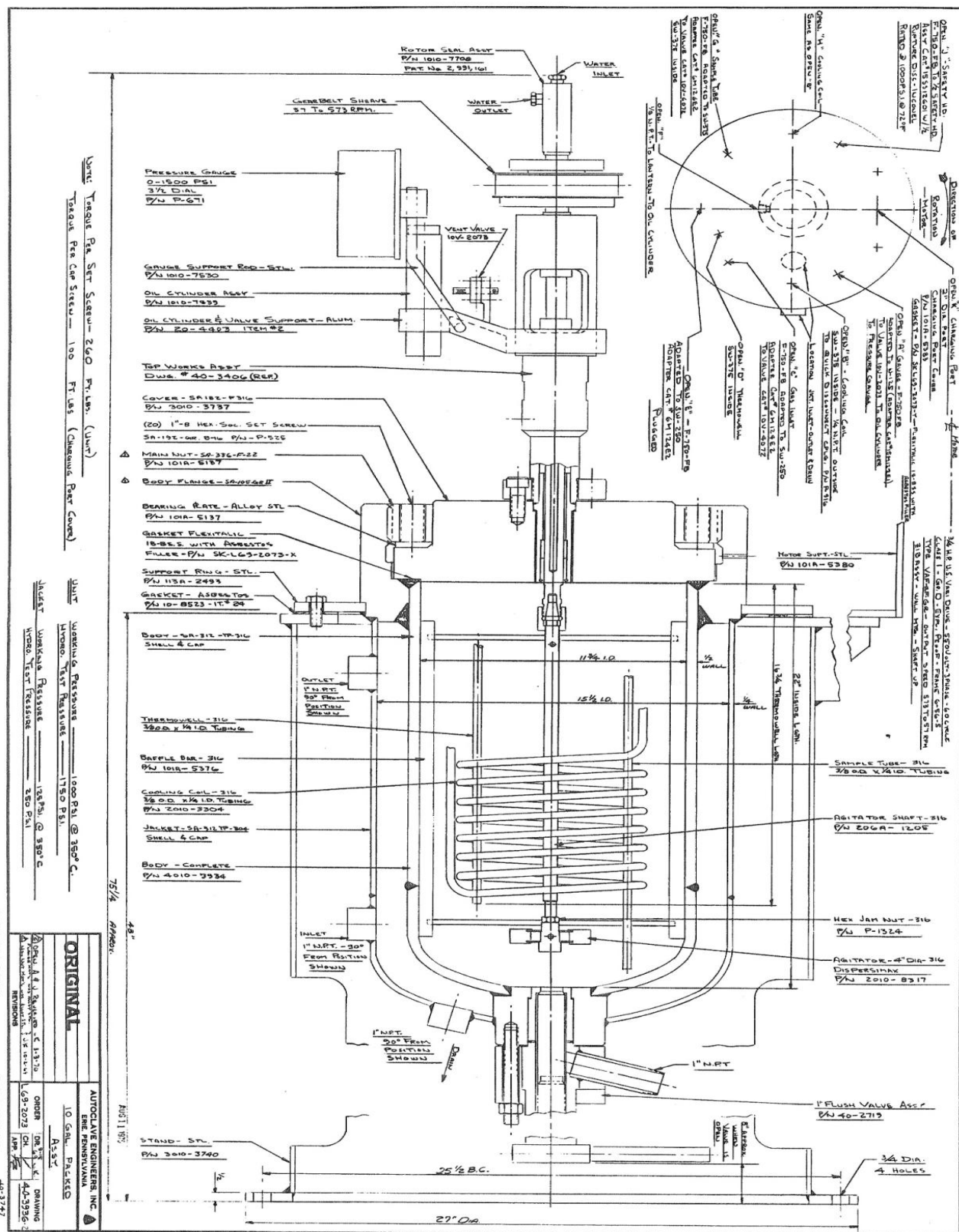
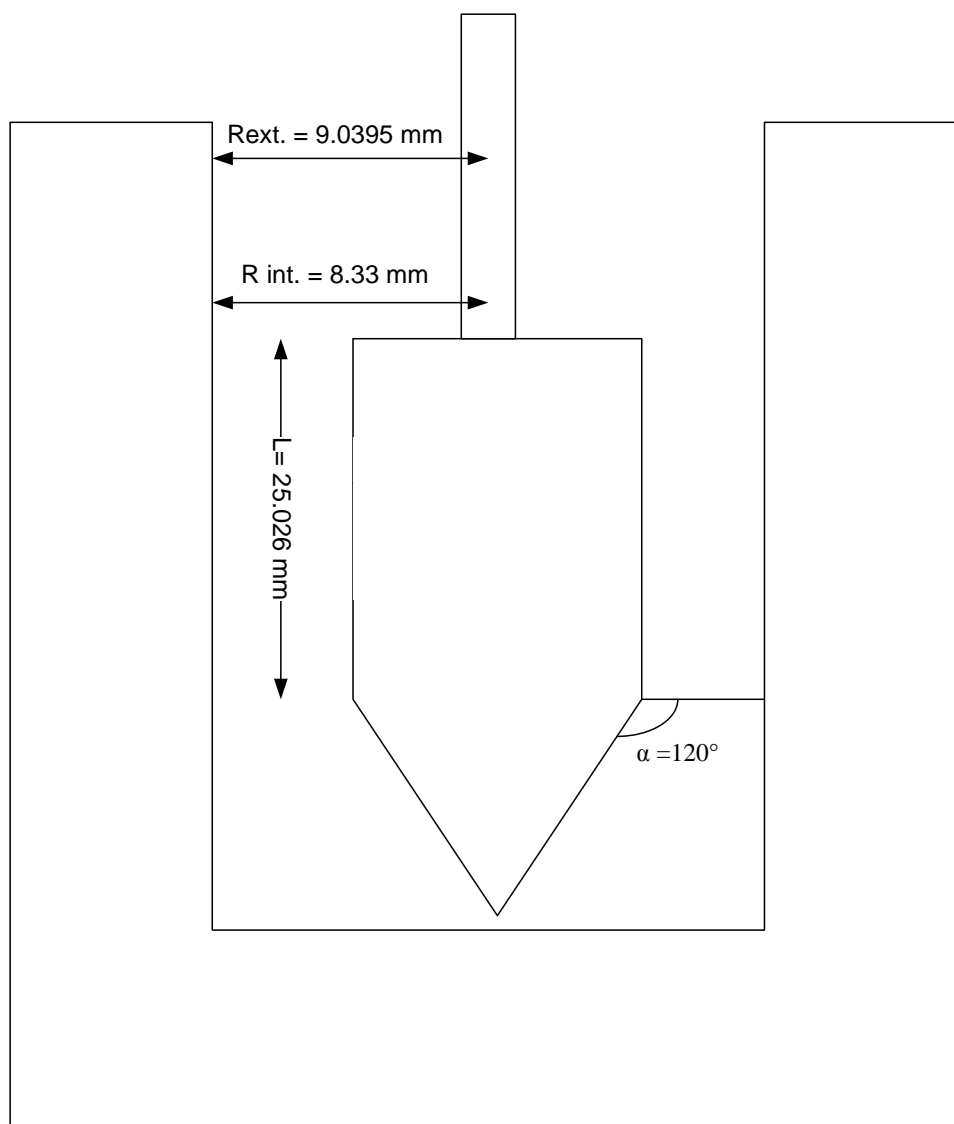


Figure C. 1 – Montage expérimental de la cuve agitée



=

Figure C. 2 – Dimensions de la cellule et de la géométrie du rhéomètre